

SÉRIE A 987

N° D'ORDRE : 1818

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

N. YANNAKIS

Licencié ès sciences physiques

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LES TENSIONS
DE VAPEUR DES SOLUTIONS D'ACIDE CHLORHY-
DRIQUE ET DE QUELQUES CHLORURES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

13 NOV 1924

MM. H. LE CHATELIER.	<i>Président</i>
Ch. FABRY.....	} <i>Examineurs</i>
M. GUICHARD.....	

PARIS (V^e)
LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE
49, boulevard Saint-Michel

—
1924



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A 987

N° D'ORDRE : 1818

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

N. YANNAKIS

Licencié ès sciences physiques

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LES TENSIONS
DE VAPEUR DES SOLUTIONS D'ACIDE CHLORHY-
DRIQUE ET DE QUELQUES CHLORURES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

13 NOV 1924

MM. H. LE CHATELIER.	<i>Président</i>
Ch. FABRY.....	} <i>Examineurs</i>
M. GUICHARD.....	

PARIS (V^e)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, boulevard Saint-Michel

1924

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... MOLLIARD, *Professeur*. Physiologie végétale.

Doyen honoraire.... P. APPELL.

Professeurs honoraires. P. PUISEUX.

VÉLAIN.

BOUSSINESQ.

PRUVOT.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Emile PICARD.....	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
KœNIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
HALLER.....	Chimie organique.
JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.)
JANET.....	Electrotechnique générale.
WALLERANT.....	Minéralogie.
ANDOYER.....	Astronomie.
PAINLEVÉ.....	Mécanique analytique et mécan. céleste
HAUG.....	Géologie.
H. LE CHATELIER..	Chimie générale.
Gabriel BERTRAND..	Chimie biologique.
M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
G. URBAIN.....	Chimie minérale.
Émile BOREL.....	Calcul des probabilités et Physique mathém.
MARCHIS.....	Aviation.
Jean PERRIN.....	Chimie physique.
ABRAHAM.....	Physique.
CARTAN.....	Mécanique rationnelle.
LAPICQUE.....	Physiologie.
GENTIL.....	Géographie physique.
VESSIOT.....	Théorie des groupes et calcul des variations.
COTTON.....	Physique générale.
Professeurs..... DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
C. FABRY.....	Physique.
Charles PÉREZ.....	Zoologie.
LEDUC.....	Physique théorique et physique céleste.
Léon BERTRAND.....	Géologie appliquée et géologie régionale.
DANGEARD.....	Botanique.
LESPIEAU.....	Théories chimiques.
RABAUD.....	Biologie expérimentale.
PORTIER.....	Physiologie comparée.
MAURAIN.....	Physique du globe.
MONTEL.....	Mathématiques générales.
WINTREBERT.....	Anatomie et histologie comparées.
DUBOSCQ.....	Biologie maritime.
N.....	Géométrie supérieure.
HÉROUARD.....	Zoologie.
Rémy PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.)
SAGNAC.....	Physique théorique et physique céleste.
BLAISE.....	Chimie organique.
PÉCHARD.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
AUGER.....	Chimie analytique.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.
GUILLET.....	Physique.
JULIA.....	Mathématiques générales.
MAUGUIN.....	Minéralogie.
BLARINGHEM.....	Botanique.
MICHEL-LÉVY.....	Pétrographie.

Secrétaire..... Daniel TOMBECK.

A MONSIEUR HENRY LE CHATELIER

MEMBRE DE L'INSTITUT

Hommage respectueux et reconnaissant.

INTRODUCTION

Le but du présent travail a été, tout d'abord, l'étude de la constitution moléculaire des solutions de certains chlorures dans l'acide chlorhydrique, en s'appuyant sur des mesures de tensions de vapeur. On sait que de nombreux chlorures tels que le chlorure cuivrique, le chlorure de zinc, le chlorure ferrique, les chlorures de cobalt peuvent cristalliser avec un nombre variable de molécules d'acide chlorhydrique ; ces chlorhydrates sont plus ou moins stables dans les conditions ordinaires de température et de pression. Certains chlorures tels que ceux de plomb, d'argent, d'antimoine, de bismuth et le chlorure cuivreux se dissolvent en plus grande quantité dans l'acide chlorhydrique concentré que dans l'eau pure. Cette augmentation de solubilité est, cependant, assez faible pour le chlorure de plomb et moindre encore pour le chlorure d'argent ; elle occasionne des abaissements de tension de vapeur trop faibles pour se prêter à des expériences précises. Les chlorures d'antimoine et de

bismuth donnent lieu à des phénomènes plus complexes, puisqu'ils sont décomposés par l'eau.

Parmi tous les chlorures, les deux qui nous ont semblé se prêter le mieux à des mesures exactes sont le chlorure cuivreux et le chlorure de lithium.

Nous avons écarté les chlorures de zinc et le chlorure cuivrique qui sont en même temps très avides d'eau, de sorte que l'effet prédominant avec ceux-ci aurait été l'élévation considérable de la tension totale causée par un fort abaissement de la tension partielle de l'eau.

Nous avons choisi deux sels typiques : le chlorure cuivreux, dont la grande solubilité dans l'acide chlorhydrique peut être considérée comme une preuve de la combinaison avec ce corps, et le chlorure de lithium qui est très soluble dans l'eau pure mais peu soluble dans les solutions concentrées d'acide. En comparant entre elles les courbes de solubilité à 0° des nombreux chlorures étudiés par Engel ⁽¹⁾ (Fig. 1), on peut constater que la pente varie avec la nature du sel et avec sa concentration. La courbe relative à LiCl est plus haut que toutes les autres ; cela signifie que pour une même concentration en acide, la solubilité du chlorure de lithium est la plus grande ; d'autre part cette solubilité décroît, en fonction de la concentration en acide, moins vite que celle des autres : les quantités de sel dissous dans l'acide concentré sont donc plus importantes que pour les autres sels et la variation relative de tension de vapeur due à la présence du sel en solution est susceptible d'atteindre des valeurs plus considérables.

(1) Ann. de Ch. et Ph. (6) 13 (1888), p. 374.

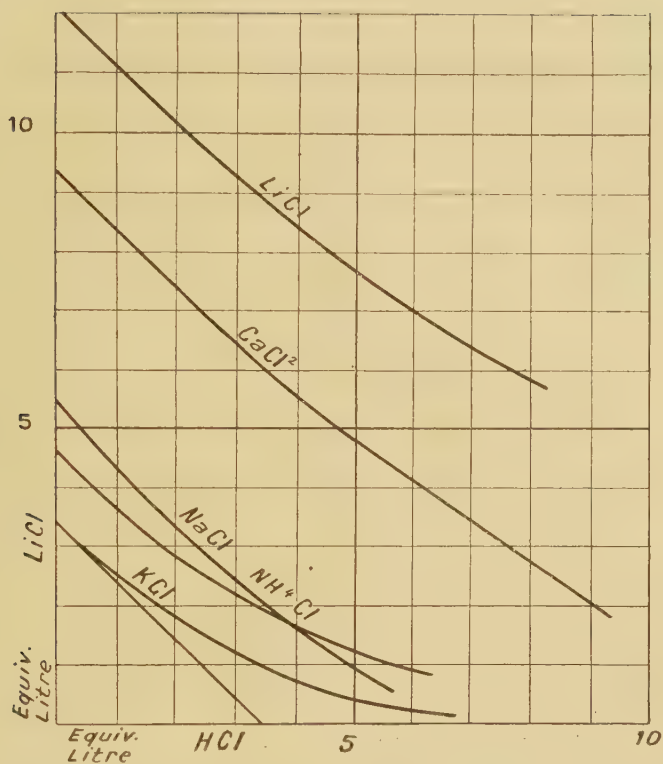


Fig. 1. — Courbes de solubilité de quelques chlorures d'après Engel

Une étude complète devrait nécessairement comprendre la détermination de la tension totale et celle des tensions partielles ; l'observation de la tension totale doit donner des indications sur la résultante des actions du sel sur l'acide et sur l'eau ; celle des tensions partielles, le degré relatif d'association avec l'un ou l'autre de ces deux constituants.

En ce qui concerne les méthodes d'observation, nous avons été amené à utiliser une méthode statique pour les tensions totales et une méthode dynamique pour les

tensions partielles. Néanmoins, comme cette dernière était une méthode d'ébullition, la détermination de la tension partielle rendait nécessaire la connaissance dans les mêmes conditions de la tension totale ; aussi nous avons étudié les meilleures conditions pour mesurer les tensions totales par la méthode d'ébullition. De la comparaison des résultats obtenus pour l'acide chlorhydrique, il s'ensuit que la seconde est la plus précise pour les solutions diluées d'acide, il ne faut pas, cependant, en déduire que la méthode statique est à condamner ; notre appareil statique devant satisfaire à certaines exigences de durée d'expérience, n'était pas dans les meilleures conditions au moment où l'on observait la tension de la solution acide.

Dans ce qui suit, nous décrirons successivement les techniques de la méthode statique et de la méthode dynamique de mesure des tensions totales, puis, nous donnerons les résultats obtenus par les deux méthodes pour les solutions d'acide chlorhydrique. Ensuite nous donnerons successivement les tensions totales des solutions de chlorure cuivreux dans différentes solutions à concentration constante en acide, variable en sel et les tensions des solutions de chlorure de lithium dans les mêmes conditions.

Dans un second chapitre, nous exposerons la technique de mesure des tensions partielles et les résultats obtenus pour les solutions pures d'acide chlorhydrique.

Dans la seconde partie, nous nous efforcerons de montrer les renseignements que l'on peut tirer de nos résultats expérimentaux au sujet de la constitution des solutions étudiées.

M. H. Le Châtelier a bien voulu nous accorder l'hospitalité de son laboratoire pour l'exécution du présent travail et nous guider grâce à son bienveillant et constant intérêt ; nous sommes heureux de lui en exprimer ici notre profonde reconnaissance.

Nous tenons aussi à exprimer notre vive gratitude à M. M. Guichard, professeur à la Sorbonne, dont l'obligeance et les précieux conseils nous ont été d'un secours constant lors de la réalisation pratique de nos expériences.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

TENSIONS TOTALES

1. — MÉTHODES D'OBSERVATION

Les tensions totales des liquides purs et des solutions peuvent être mesurées, soit par des méthodes statiques, soit par des méthodes dynamiques. Les premières nécessitent un appareillage relativement plus simple que les secondes, pour le même degré de précision des résultats ; mais elles ne permettent pas de déterminer en même temps les tensions partielles des constituants. Nous avons employé les deux méthodes ; la méthode dynamique nous a servi, en plus, à mesurer les tensions partielles, dans la même expérience que la tension totale. Nous les décrirons successivement.

I. — Méthode statique

Dans la mesure statique des tensions de l'acide chlorhydrique, il faut tenir compte, outre les difficultés ordinaires de la mesure des tensions, de la facilité avec laquelle varie la composition des solutions concentrées d'acide lorsqu'on fait varier le volume de la phase gazeuse : si ce volume n'est pas suffisamment petit, la tension observée ne correspond pas rigoureusement à la solution telle qu'elle a été introduite dans l'appareil et peut être affectée d'une erreur de quelques unités pour cent. Il est donc nécessaire de pouvoir faire varier le volume de la vapeur de façon à lui donner la valeur que l'on veut.

Une autre difficulté provient de la présence de gaz étrangers dissous dans les solutions. Lorsqu'il s'agit de solutions salines ou de liquides purs, on se met à l'abri de cette cause d'erreur en les faisant bouillir dans le vide pendant un temps suffisamment long pour que les dernières traces appréciables de gaz soient éliminées ; la composition des solutions reste invariable, car l'appareil est muni d'un réfrigérant à reflux. Ce procédé est inapplicable aux solutions concentrées d'acide chlorhydrique, le réfrigérant à reflux étant insuffisant pour condenser toute la vapeur produite par l'ébullition ; il ne reste d'autre ressource que d'opérer l'extraction des gaz étrangers dans l'appareil même où l'on doit mesurer la tension. Parmi les appareils statiques de mesure, les uns sont constitués par des chambres barométriques dans lesquelles on introduit le liquide, soit à travers le mercure, soit directement par le haut, les autres sont des manomètres communi-

quant avec un petit récipient rempli de la solution à étudier. Seuls, ceux du premier type se prêtent commodément à la désaération sans que celle-ci provoque un changement de composition du liquide. Les tensimètres à réservoir présentent, entre autres inconvénients, celui d'être incommodes pour des recherches à température constante : pour changer la solution, on est obligé de les desceller, extraire celle qui a servi à la mesure précédente, introduire la nouvelle et sceller de nouveau pour faire la mesure. Chaque expérience nécessite une préparation délicate pendant laquelle les chances de bris de l'appareil sont nombreuses. Regnault ⁽¹⁾ a utilisé les deux sortes d'appareils pour étudier les tensions de vapeur de l'eau pure, mais un même liquide servait pour l'observation à diverses températures, c'est-à-dire pour plusieurs expériences.

Enfin, pour des recherches sur des solutions ternaires à concentration constante d'acide, il fallait aussi pouvoir changer la concentration du sel d'une façon continue par l'introduction progressive de quantités déterminées d'acide.

Ces exigences expérimentales nous ont conduit à adopter l'appareil de la figure 1.

A est le récipient qui est utilisé comme chambre barométrique ; il a une capacité d'environ 100 cm³. L'ajutage *a* est relié au réservoir mobile R par un tuyau de caoutchouc ; au moyen du robinet *r* on introduit les solutions préalablement placées dans l'entonnoir *e*. L'appareil est immergé dans l'eau d'un thermostat chauffé par deux

(1) Ann. de Ch. et Ph. (3) 11, p. 273 (1844).

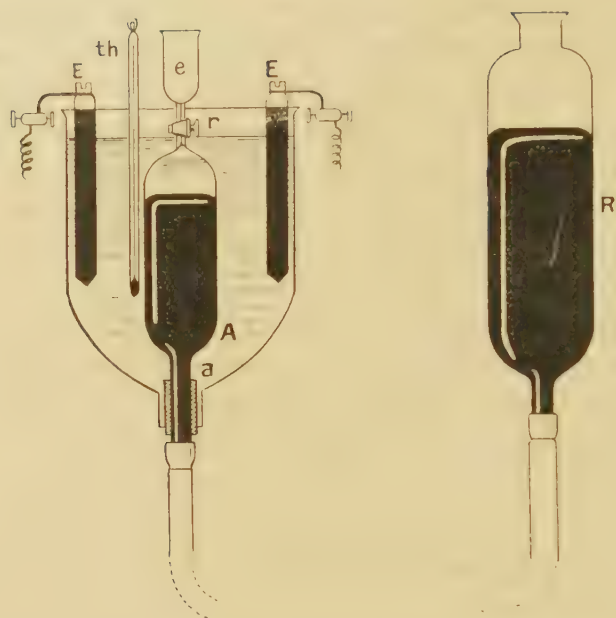


Fig. 2. — Appareil de mesure statique des tensions totales

électrodes en charbon en communication avec les bornes du secteur à 110 volts (alternatif ou continu). Un régulateur à pétrole, à contact électrique, fait fonctionner par intermittences un relais de commande du courant de chauffage ; l'agitation est produite par barbotage d'air comprimé. La température est lue sur un thermomètre au 10^e de degré, elle reste fixe à $\pm 0^{\circ},2$ près, mais cette oscillation ne se transmet pas à la tension du liquide à l'intérieur de A. D'ailleurs on peut, par un réglage convenable des vitesses d'échauffement et de refroidissement du thermostat, restreindre beaucoup cet intervalle et assurer la fixité de la température avec le même degré d'approximation que dans les thermostats à chauffage

électrique ordinaires : la précaution spéciale à prendre consiste à employer un liquide de faible conductivité : l'intensité du courant qui le traverse étant aussi faible, il s'échauffe lentement et l'équilibre thermique entre les diverses régions et avec le régulateur est mieux réalisé.

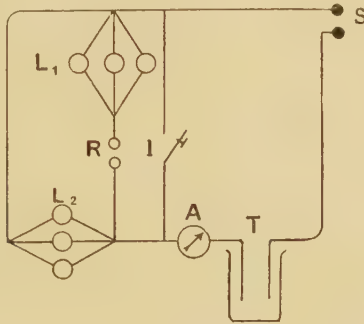


Fig. 3. — Circuit de chauffe du thermostat : S, bornes du secteur ; L₁, L₂, lampes ; I, interrupteur ; R, bornes du relais ; A, ampère-mètre ; T, thermostat.

L'eau de source satisfait à cette condition. Dans la figure 2, on peut voir le schéma du montage de chauffe.

En régime permanent l'interrupteur I est ouvert ; il n'est fermé que lorsqu'on veut échauffer rapidement l'eau du thermostat, à la température voulue : celle-ci, une fois atteinte, on ouvre l'interrupteur et alors le courant de chauffage traverse les deux batteries de lampes L₁ et L₂ : celle-ci reste constamment en circuit tandis que celle-là est introduite périodiquement par le jeu du relais ; la batterie constamment branchée sert à faire passer dans le thermostat un courant insuffisant pour élever sa température mais qui l'empêche de se refroidir trop vite pendant la période d'extinction des lampes L₁. Le nombre de lampes est déterminé par tâtonnements.

L'ensemble du thermostat et du réservoir est fixé sur un bâti en bois, le réservoir est attaché à une chaîne qui s'enroule sur une poulie actionnée par une manivelle.

Par élévation ou abaissement, on fait varier le volume gazeux dans le sens que l'on veut, on peut aussi désaérer le liquide contenu dans A, en le faisant bouillir dans le vide, sans changer sa composition. Les gaz étrangers se dégagent et le réservoir étant rapidement ramené à la hauteur de la chambre, on les chasse en ouvrant le robinet *r*; on répète l'opération plusieurs fois au besoin, jusqu'à désaération complète.

Enfin, les tensions de vapeur en fonction de la concentration du sel peuvent être mesurées d'une façon continue en partant d'une solution concentrée en sel et la diluant dans des rapports croissants et connus.

Pour mesurer la tension, on mesure la différence de hauteur des niveaux de mercure dans A et dans R par visée au cathétomètre et on la retranche, toutes corrections faites, de la hauteur barométrique, lue sur un baromètre normal.

La tension correspondant à la concentration 0, c'est-à-dire de la solution pure d'acide chlorhydrique est mesurée après extraction de la solution saline et remplacement par de la solution pure.

Les causes d'erreur

Les erreurs portent sur le calcul des concentrations et sur la mesure des tensions.

Dans le calcul des *concentrations* entrent d'une part, le poids de sel primitivement introduit, d'autre part, la

concentration et les volumes d'acide employé à sa dissolution et à la dilution ultérieure. La détermination du poids du sel comporte les erreurs habituelles d'une pesée : en général 1 à 2 grammes sont pesés à 0,001 gramme près, qui est l'erreur maxima, donc avec une erreur relative de 1 à 2 millièmes au plus, moins importante que celle qui résulte des pertes possibles lors de l'introduction du sel dans l'appareil : en prenant, cependant, des précautions, on peut réduire ces dernières facilement au-dessous du milligramme.

La concentration de l'acide est déterminée volumétriquement avec de la potasse ou de la soude titrée, en présence de méthylorange. Le titre de la soude a été déterminé par HCl normal. Prenons comme exemple la série II d'expériences page 37, sur les solutions de chlorure cuivreux dissous dans de l'acide chlorhydrique à 27.6 %.

On a d'abord pesé 1 gr. 003 de chlorure cuivreux ; la densité de ce sel étant de 3.7, la correction de poussée est de l'ordre de 0.1 mg. donc négligeable par rapport aux autres erreurs ; ensuite, le sel pesé a été introduit dans l'appareil comme il est indiqué page 9. Admettons que chacune de ces deux opérations comporte une erreur de 1 mg. L'erreur relative totale sur le poids introduit est :

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{1}{500}$$

D'autre part, on a déterminé la concentration de l'acide dans lequel doit être dissous le sel. Supposons que ν cm³. de cet acide, prélevés dans une pipette, sont dilués à V cm³, puis que N cm³ de la liqueur diluée sont exacte-

ment saturés par $n \text{ cm}^3$ de potasse ou de soude de titre T exprimé en grammes HCl par cm^3 . La solution acide primitive contient alors,

$$G = n \times T \times \frac{V}{N} \frac{1000}{v} \text{ grammes d'acide par litre ;}$$

l'erreur relative sur G est égale à :

$$\frac{dG}{G} = \frac{dn}{n} + \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} + \frac{dN}{N} + \frac{dv}{v}.$$

Le titre T de l'alcali est déterminé par volumétrie avec de l'acide chlorhydrique normal dont le titre est déterminé par gravimétrie au chlorure d'argent. L'introduction du titre T dans le calcul de G comporte une erreur systématique de ± 0.005 , au plus, en valeur absolue.

Dans le cas actuel nous avons eu :

$$n = 14.7 ; \quad dn = 0.005 ; \quad G = 314$$

Les autres erreurs sont négligeables : dV est l'erreur de jaugeage du flacon et l'erreur d'affleurement au trait de jauge, dN est l'erreur sur la prise d'essai de liqueur diluée et dv est l'erreur sur la prise d'essai initiale.

On a donc :

$$\frac{dG}{G} = \frac{dn}{n} + \frac{dT}{T} = \frac{0.005}{14.7} + 0.005 = 0.008 < 0.01$$

L'erreur sur G peut ainsi atteindre 1 % et,

$$G = 314 \pm 3 \text{ gr.}$$

L'erreur correspondante sur la concentration centésimale se calcule d'après les tables de Lunge ; elle est du même ordre ; ainsi, la concentration est $S = 27.66 \pm 0.24$

dans notre cas particulier. D'une façon générale, l'erreur relative sur S oscille autour de 1 %.

Pour introduire la solution dans l'appareil, on en remplit une pipette de 10 cm^3 divisée en dixièmes, on laisse couler dans l'entonnoir e (fig. 2) le volume voulu. Ensuite, on ouvre le robinet r ; le liquide passe presque entièrement dans la chambre A sauf la quantité retenue par capillarité, mais qui se rassemble au bout de quelques instants dans le capillaire; il suffit d'ouvrir encore le robinet pour la faire rentrer; le volume mesuré est ainsi introduit en entier et l'erreur, due au procédé d'introduction, est pratiquement négligeable.

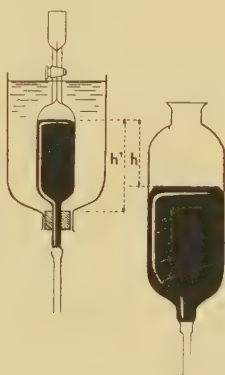


Fig. 4.

Parmi les erreurs sur la mesure de *la pression*, il y a d'abord celle qui provient de l'échauffement inégal du mercure contenu dans la chambre A . Il en résulte une incertitude de $0\text{mm}1$ à $0\text{mm}2$ dans la réduction à 0° de la différence de niveau entre A et R (fig. 4) laquelle est faite de la façon suivante :

Soit h la différence de niveau. L'erreur provient de ce que l'on admet que la partie h' de h est à la température uniforme de 50° ; si l est la partie à la température t de la salle, la température moyenne t_m de h est définie par l'expression :

$$t_m = \frac{50^{\circ} \times h' + lt}{h}$$

La valeur à 0° , h_0 de h est donnée par :

$$h_0 = \frac{h}{1 + mt_m}$$

m = coefficient de dilatation cubique du mercure moins celui du laiton.

$$m = 0,00016.$$

t_m diffère, en général, de quelques degrés de la température du baromètre, lequel n'était pas placé à côté de l'appareil. Nous avons fait la réduction à 0° en attribuant à la hauteur du mercure qui correspond à la tension observée, la température moyenne entre t_m et celle du baromètre. L'erreur qui peut en résulter reste inférieure à $0_{mm}5$.

Une autre cause d'erreur provient de l'ignorance de la densité du liquide, laquelle est nécessaire au calcul de la correction de colonne liquide. Nous avons admis que la densité est égale au quotient de la somme des poids de solution acide et de sel par la somme des volumes d'acide et de sel, ce dernier étant calculé par division de son poids, par sa densité à l'état solide.

L'erreur principale provient de l'évaluation du volume du liquide, laquelle est trop grossière pour être intro-

duite dans un calcul de densité. Le calcul montre cependant que, en admettant comme erreur absolue maxima sur le volume du liquide introduit dans l'appareil, le nombre $0\text{ cm}^3\text{ 05}$, on commet une erreur de 4 % sur la densité de la solution, lorsque celle-ci est formée par dissolution de 1 gramme de chlorure de lithium dans 2 grammes d'acide chlorhydrique à 32 % ; ces nombres représentent les conditions les plus défavorables, puisqu'ils correspondent aux solutions les plus concentrées en sel et en acide que nous ayons étudiées. La correction sur la hauteur réduite en mercure est inférieure à $0\text{ mm}1$, lorsque cette hauteur ne dépasse pas 2 cm.

L'erreur qu'entraîne l'hypothèse de l'additivité des volumes de sel solide et de solution, est du même ordre ; nous avons vérifié par le calcul que les densités réelles des solutions de chlorure de lithium et d'acide chlorhydrique étudiées par Engel diffèrent de 2 % au plus des densités calculées par la règle d'additivité. Dans le petit tableau suivant, m est le poids de chlorure de lithium dissous dans 100 grammes d'acide chlorhydrique de concentration S , D est la densité donnée par Engel, d la densité que nous avons calculée.

m	S	D	d
24.6	23.6	1.251	1.230
29.5	19.3	1.249	1.226
49.5	4.3	1.249	1.221

Pour les solutions de chlorure* cuivreux l'accord est meilleur lorsque la concentration m ne dépasse pas 8 %, il est de moins en moins bon pour les valeurs supérieures.

m	S	D	d
1.445	6.2	1.04	1.036
2.67	9.15	1.065	1.065
7.76	15.5	1.132	1.138
13.9	22.7	1.261	1.220
32.2	37.3	1.345	1.425

Il faut remarquer que nous faisons nos mesures en partant de solutions très concentrées et les diluant progressivement ; nous avons donc au début, des solutions très denses mais en petite quantité : la hauteur du liquide étant de quelques millimètres seulement, la correction de hauteur est très faible et il importe peu, dans ce cas, de ne connaître la densité qu'à 10 % près. La hauteur devenait appréciable avec les solutions diluées, mais alors la densité est correctement calculée par la règle additive. En résumé, la limite supérieure de l'erreur totale sur la hauteur réduite en mercure est de 6 %, l'erreur absolue maxima de 0.2 mm ; l'erreur sur la tension de la solution est négligeable.

Une autre cause d'erreur provient du repérage des niveaux à travers les parois de verre et l'eau du thermostat. Le niveau du mercure en A (fig. 2) se trouvait presque toujours dans la partie cylindrique : comme les parois étaient presque parallèles et verticales, il n'en résultait pas d'écart sensible ; mais le repérage du niveau du liquide, lequel se trouve dans la partie conique réunissant le capillaire à la partie renflée de la chambre, peut comporter de fortes erreurs, de l'ordre du millimètre. Cependant, comme cette longueur n'est pas directement utilisée dans les calculs, mais sert uniquement à la réduc-

tion en hauteur de mercure, l'erreur dans l'évaluation de celle-ci est de l'ordre de 0_{mm}1.

En résumé, la somme de ces erreurs reste inférieure à 1_{mm} ; dans le cas des tensions les plus faibles observées (50_{mm}) l'erreur relative certaine peut atteindre 2 %.

En guise de vérification expérimentale nous avons mesuré la tension de l'eau pure. Nous avons trouvé à la température de 50°.1 les nombres suivants :

$$P. = 9 \text{ cm } 3 ; P. \text{ d'après les tables } = 9.26 \text{ }^{(2)}$$

L'accord est très satisfaisant.

Nous verrons plus loin les erreurs qui dépendent de la nature des sels employés.

Marche d'une expérience

Pour faire une série d'expériences avec une solution déterminée d'acide chlorhydrique, on commence par peser la quantité voulue de sel, qui est toujours d'un gramme environ pour le chlorure cuivreux et de deux grammes pour le chlorure de lithium. L'appareil est démonté complètement et tenu dans la position renversée (fig. 5); au moyen d'une main de clinquant on introduit le sel, en se plaçant au-dessus d'une feuille de papier glacé noir; les petites parcelles qui y tombent sont rassemblées avec un petit pinceau et introduites avec la main de clinquant, on arrive ainsi à faire passer la totalité du sel dans l'appareil. Pour le chlorure de lithium on procède

(1) Ann. de Ch. et Ph. (6) 13, p. 374 (1888).

(2) Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. tabellen 1905.

plus rapidement, comme il sera exposé à propos de ce sel. Pour remettre l'appareil en place, on l'ajuste d'abord dans l'orifice de la cloche de verre qui sert de thermostat, puis par un entonnoir effilé adapté à l'extrémité de *a*, on fait couler du mercure, lequel emprisonne le sel contre la paroi et l'empêche de monter ; le remplissage terminé on adapte en *a* le caoutchouc du réservoir R, on retourne l'appareil et on le fixe dans la position normale ; on place les électrodes, le régulateur, etc., et on fait passer le courant pour chauffer.



Fig. 5.

Avant l'introduction du liquide, on chasse tout l'air retenu à la surface du sel ou entraîné en cours de remplissage, en faisant le vide par abaissement du réservoir ; les bulles se dégagent et viennent se rassembler près du robinet ; on relève le réservoir, on ouvre le robinet, la bulle sort à l'extérieur, on referme et on abaisse de nouveau le réservoir, des nouvelles bulles se dégagent et on les chasse de la même façon ; on répète ainsi plusieurs fois jusqu'à épuisement de tout l'air résiduel. Une fois le liquide introduit, la même manœuvre est recommencée, jusqu'à ce que pour un même volume de la phase gazeuse, la différence de niveaux entre A et R (fig. 2) reste la même après deux vaporisations successives, et c'est cette différence de niveaux que l'on retient pour mesurer la tension de vapeur.

L'équilibre s'établit assez vite entre la vapeur et la solution, en raison de la petitesse de la phase gazeuse. La durée totale d'une mesure à partir du moment où l'on fait la dissolution est d'environ une heure et demie,

quelquefois plus ; elle augmente à mesure que l'on dilue la solution, car il faut des quantités croissantes de solution acide pour une même variation de concentration en sel et la quantité de gaz étrangers à éliminer est proportionnelle au volume du liquide dans lequel ils sont dissous.

Nous avons vérifié que le mercure n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique pendant la durée d'une série d'expériences (environ 2 à 3 jours) en laissant en contact, de l'acide concentré avec du mercure dans un flacon bouché à l'émeri. Au bout de huit jours la surface du métal restait brillante comme au moment du mélange ; nous en avons déduit que les quantités de chlorure mercurieux et d'hydrogène formés étaient négligeables. A la fin de chaque série de concentrations, on détermine la tension de la solution acide utilisée : on extrait le mélange salin, on lave l'appareil plusieurs fois avec la solution acide (sans le démonter), puis on mesure la tension sur une nouvelle portion.

Pour passer à une autre série de mesures correspondant à une autre concentration en acide, on démonte complètement l'appareil, on le nettoie et l'on procède pour la suite, de la façon indiquée plus haut.

II. — Méthode dynamique ou d'ébullition

Il n'existe pas de mesures de tensions totales des solutions d'acide chlorhydrique par la méthode d'ébullition isotherme. La méthode d'ébullition isobare a été employée par lord Rayleigh ⁽¹⁾ qui a déterminé des points d'ébul-

(1) Phil. Mag. (6) 4, p. 521 (1902).

lition en fonction de la concentration sous la pression atmosphérique. Pour des raisons que nous donnerons dans le chapitre suivant, nous avons décidé d'adopter la méthode d'ébullition pour déterminer les tensions partielles ; la connaissance de la tension totale étant nécessaire à leur calcul nous avons dû étudier les conditions d'une bonne détermination de cette grandeur.

Technique des expériences

Dans toute expérience d'ébullition il faut d'abord éviter la surchauffe : pour que la pression lue sur le manomètre, au moment de l'ébullition, représente bien la tension de vapeur du liquide, il faut qu'il n'y ait aucun retard à l'ébullition, sinon cette pression est inférieure à la tension réelle. Pour se prémunir contre cet inconvénient on emploie, en général, divers dispositifs producteurs de gaz en quantité très faible par rapport au volume de vapeur produite ou plus exactement présentant une très grande surface sous un volume négligeable par rapport à celui de la vapeur (Gernez) (1). Les billes, tubes de verre capillaires, morceaux de ponce ou de platine, etc., assurent une ébullition régulière, mais s'épuisent vite et sont, de ce fait, impropres à des expériences de longue durée (1 heure à 1 heure et demie environ), ou alors il faut en employer de grosses quantités et le volume disponible pour le liquide diminue, ce qui entraîne une variation plus rapide de sa composition pendant que l'on distille pour recueillir la vapeur.

(1) Ann. de Ch. et Ph. (5) 4, p. 335 (1875).

Le bouilleur par surchauffe locale est formé d'un fil de platine court et fin, porté à l'incandescence par un faible courant et plongé dans le liquide ; il serait, peut-être, le plus commode de tous si la surchauffe locale n'avait l'inconvénient de fausser légèrement les indications de température, même lorsque le réservoir du thermomètre se trouve dans la vapeur ⁽¹⁾ (Kohnstamm).

Dans les distillations sous pression réduite, on emploie beaucoup un capillaire en communication avec l'extérieur et débouchant au fond du liquide, ce procédé donne toujours la même quantité de gaz quel que soit le degré de surchauffe ; si l'on veut en faire un réglage il n'est pas commode du tout et manque de sensibilité.

Nous avons finalement adopté le bouilleur électrolytique utilisé tout d'abord par Raoult dans ses premières mesures ébullioscopiques ⁽²⁾. Deux petits fils de platine sont soudés, aussi rapprochés que possible, au fond du ballon-chaudière. On établit entre eux une faible différence de potentiel que l'on augmente progressivement en même temps que l'on lit les indications d'un milliampèremètre placé en série et que l'on observe l'ébullition. Dans la région des faibles différences de potentiel, l'intensité varie faiblement, l'ébullition est irrégulière et se fait par grosses bulles espacées : le bouilleur ne fonctionne pas ; au voisinage de 1 v. 2, l'intensité commence à augmenter rapidement, l'ébullition est régulière et porte sur une large région autour des électrodes. La valeur de 1 v. 2 correspond aux solutions diluées, elle diminue lorsque la concentration augmente, on règle la d. d. p.

(1) D'après *Kuenen*, *Verdampfung und Verflüssigung von Gemischen*, p. 12.

(2) *C. R.* 87, p. 167 (1878).

à une valeur légèrement inférieure que l'on obtient par tâtonnement en observant en même temps l'allure de l'ébullition et la limite de condensation des vapeurs dans le réfrigérant. On s'arrange pour que cette différence de potentiel reste constante pendant toute la durée de la mesure ; l'intensité devient constante aussi, après une période de décroissance préliminaire de l'ordre de 0,0005 amp. ; elle produit une décomposition électrolytique négligeable. Le réservoir du thermomètre au 5^e de degré, est placé au-dessus des électrodes : il est ainsi constamment entouré de vapeur en contact avec le liquide.

Ce réglage était toujours fait pour une tension de vapeur correspondant à 51°-51°,5 de sorte que pour ramener à 50° il suffisait d'évacuer l'appareil d'une quantité convenable et ajuster ensuite la pression à la valeur correspondant à cette température : ceci était réalisé au moyen du manostat dont nous parlerons au chapitre II.

Le ballon-chaudière est plongé dans un thermostat réglé à 2° au-dessus de la température des expériences. Il est surmonté d'un réfrigérant ascendant dans lequel les vapeurs se condensent et retombent dans le liquide dont la composition reste ainsi constante ; mais cela n'est possible que pour les solutions à gauche du minimum de tension dont les vapeurs sont pauvres en acide ; pour celles qui se trouvent à droite de ce minimum, le réfrigérant ne suffit plus pour condenser entièrement les vapeurs, car la tension partielle d'acide des solutions qu'elles donnent par condensation, est de plus en plus considérable ; du gaz chlorhydrique passe dans le reste de l'appareil et la concentration de la solution bouillante

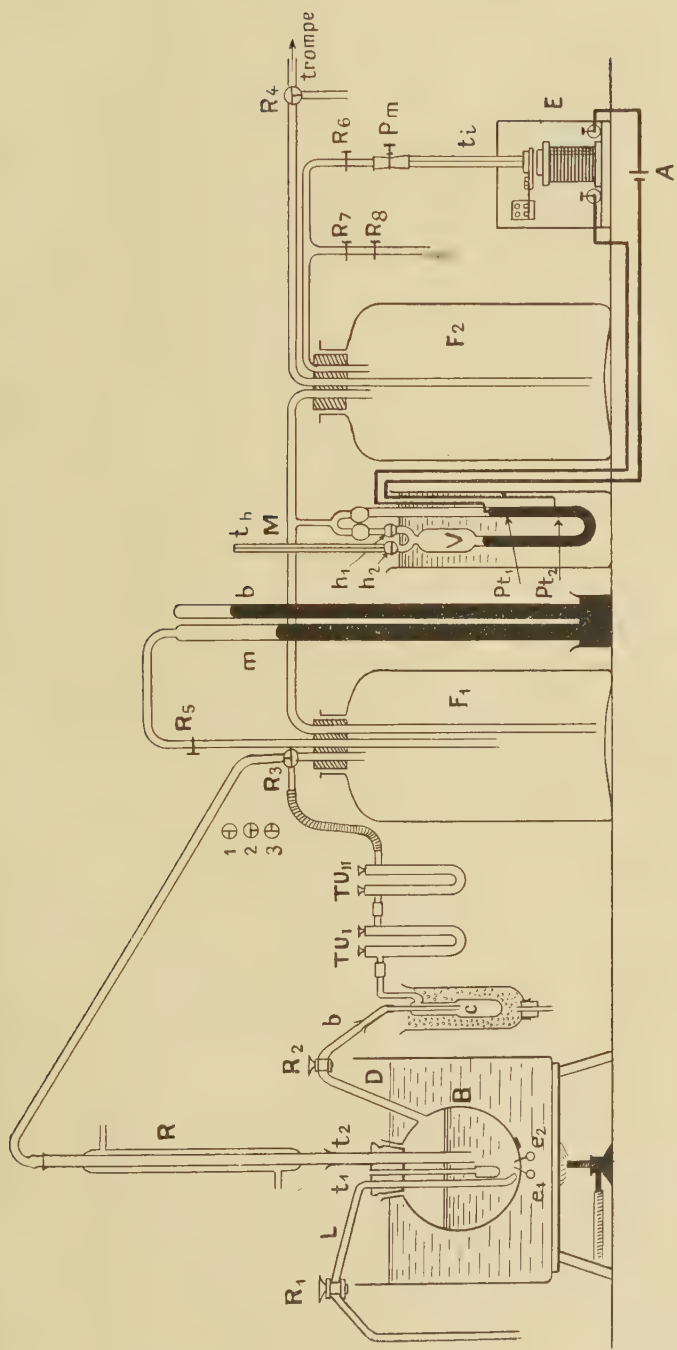


Fig. 6. — Appareil de mesure des tensions de vapeur totales et partielles des solutions d'acide chlorhydrique

- | | | | | | |
|---------------------------------|---|---|---|----------------|--------------------------------|
| B | ballon chaudière. | b | baromètre. | th | tube capillaire. |
| e ₁ , e ₂ | électrodes d'ébullition. | M | dérivation du régulateur de pression. | F ₂ | volant pneumatique de manostid |
| t ₁ | tube à thermomètre. | V | capacité de réglage. | Pm | pince à vis. |
| R | réfrigérant. | h ₁ , h ₂ | robinets. | ti | tube capillaire. |
| L | tube pour extraire ou introduire les solutions. | Pt ₁ , Pt ₂ | bornes de circuit de l'électro-aimant. | E | électroaimant. |
| D | tube à distillation. | m | manomètre. | A | accumulateur. |
| | | R ₁ , R ₂ , R ₃ , R ₄ , R ₅ , R ₆ , R ₇ , R ₈ | robinets à voie unique, robinets à voie latérale. | | |
| | | C | condenseur. | | |
| | | TU ₁ , TU ₂ | tubes pleins de zinc. | | |
| | | F ₁ | volant pneumatique de chaudière | | |
| | | | (6 litres). | | |

varie constamment ; cette variation est accusée par une diminution continue de la tension de vapeur.

Pour tourner cette difficulté caractéristique, nous avons réglé la température du thermostat à $0^{\circ},2-0^{\circ},4$ au-dessus de 50° pour les solutions concentrées ; ainsi, lorsque l'évacuation progressive de l'appareil provoque l'ébullition, celle-ci se fait presque immédiatement à 50° et il n'est pas besoin de continuer à pomper pour abaisser la température d'ébullition initiale à 50° : la principale cause de variation de concentration du liquide est supprimée.

La pression immédiatement observée au début de l'ébullition, correspond très approximativement à la concentration initiale de la solution, l'erreur relative de surchauffe perd beaucoup de son importance dans le cas des solutions concentrées, d'abord à cause de la faible différence de température entre la chaudière et le thermostat, ensuite parce que les tensions sont bien plus élevées et l'erreur absolue qui est constante est divisée par des nombres croissants.

La pression est indiquée par un manomètre et un baromètre placés côte à côte dans la même cuvette. Les lectures sont faites au cathétomètre.

Dans la figure 6, on peut voir l'appareil entier avec le dispositif de prélèvement de la vapeur et l'ensemble manostatique.

2. — RÉSULTATS. TENSIONS DE VAPEUR DES SOLUTIONS D'ACIDE CHLORHYDRIQUE

Nous donnons ici les deux séries de résultats, l'une obtenue par la méthode statique, l'autre par la méthode dynamique. Dans le tableau suivant, x signifie le nombre

Tensions de vapeur totales de solutions d'acide chlorhydrique

MÉTHODE STATIQUE			MÉTHODE DYNAMIQUE		
S	x	P	S	x	P
0	0	9.3	0	0	9.2
7.4	0,038	8.7	6.65	0,034	8.3
18.2	0,099	6.8	10.25	0,053	7.55
22.4	0,1245	5.7	13.40	0,071	7.2
27.6	0,158	7.8	17.00	0,092	6.3
31.1	0,182	15.0	19.00	0,104	5.9
32.0	0,188	19.4	19.15	0,105	5.8
34.6	0,2035	32.2	22.65	0,126	5.3
			23.40	0,131	5.2
			25.00	0,141	5.4
			27.40	0,157	7.2
			28.75	0,166	8.6
			29.20	0,169	9.1
			30.55	0,178	12.7
			30.85	0,180	14.2
			33.00	0,195	24
			33.1	0,196	25.3
			35.9	0,216	57.3

de molécules d'acide pour une molécule du mélange, S la concentration en grammes d'acide par 100 grammes de solution, P la tension de vapeur en centimètres de mercure.

Nous avons porté les résultats sur un graphique (fig. 7) dans lequel les x sont en abscisses et les P en ordonnées ; on peut y voir que les deux méthodes ne s'accordent pas rigoureusement. Les écarts sont particulièrement nets pour les tensions des solutions diluées, et ils sont

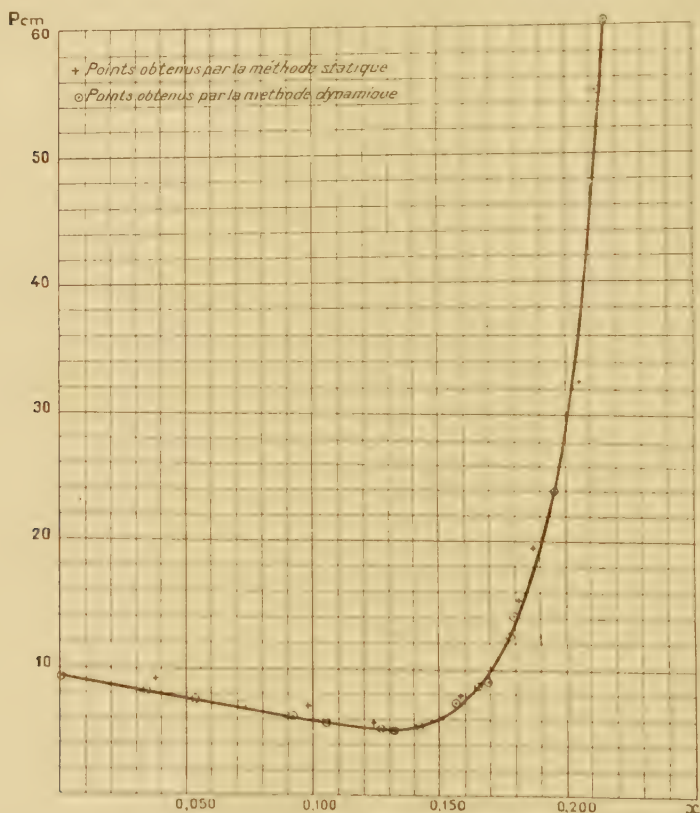


Fig. 7 — Tensions de vapeur totales des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique

toujours dans le même sens, les nombres de la méthode statique étant les plus forts. Il est cependant difficile de décider entre les deux méthodes : nous avons contrôlé l'appareil à ébullition, en y mesurant la tension de vapeur de l'eau pure dans laquelle nous ajoutons 1 cm³ d'acide chlorhydrique concentré pour 450 grammes d'eau afin de permettre au bouilleur électrolytique de fonctionner ; l'abaissement de tension qui pouvait en résulter étant pratiquement nul. Nous avons obtenu les nombres suivants :

Température	49°46
Tension observée en cm.....	8,84
Tension donnée par les tables (1)....	8,96

Cette différence indique une surchauffe de 0°2 ou de 1 millimètre.

Nous avons trouvé une autre vérification en comparant le minimum de tension obtenu avec celui observé par H. Roscoë (2). Le nôtre, interpolé graphiquement, est de 5 cm 2 et correspond à la concentration de 23.4 % ; celui de H. Roscoë est de 5 cm et correspond à 23.2 %. Les abscisses des deux points étant très voisines, elles doivent avoir la même ordonnée, la nôtre est, cependant supérieure de 2_{mm} à celle de H. Roscoë. D'autre part, cet auteur donne pour la composition de la solution bouillant sans changement de composition à 50°, le nombre 23.4 %, identique au nôtre. Ces faits prouvent que les tensions mesurées par nous correspondent bien aux compositions des solutions, avec toute la rigueur

(1) Landolt-Börnstein, Physikalisch.—Chemische Tabellen.

(2) Lieb. Ann. 116, p. 214 (1860).

compatible avec les erreurs inévitables d'expérience ⁽¹⁾ ; et il est probable que la méthode statique doit comporter aussi une cause d'erreur agissant en sens contraire sur la précision de la grandeur à mesurer. Cette erreur ne peut provenir que de la présence de bulles d'air dans l'appareil de la figure 1, lesquelles s'introduiraient par le robinet rendu non étanche par suite de la fluidification de la graisse à la température du thermostat.

3. — TENSIONS EN PRÉSENCE DE CHLORURE CUIVREUX

Historique

Les dissolutions de chlorure cuivreux dans l'acide chlorhydrique ont été déjà étudiées au point de vue solubilité et au point de vue cryoscopie.

M. H. Le Châtelier a déterminé les solubilités de ce sel en fonction de la concentration en acide à 17° ⁽²⁾ ; l'allure de la courbe obtenue en portant les concentrations de l'acide en abscisses et les solubilités en ordonnées semble indiquer que la solubilité tend vers un maximum constant.

Engel ⁽³⁾ a donné, plus tard, les solubilités à 0° : les nombres sont assez voisins de ceux de M. Le Châtelier, d'où il faut conclure que la solubilité du chlorure cuivreux

(1) D'après *M. Vrewsky* (Ch. Zentb. 1923, III, p. 982) la solution à 23.2 % bout à 55°.2 ; mais le minimum de tension à cette même température correspond à 24 %. Cependant, d'après Roscoe, le minimum correspondant à cette concentration se produit déjà à 30°. Nous n'avons pu nous procurer le mémoire original de M. Vrewsky, aussi nous nous bornons à constater que l'écart entre les deux nombres est contraire au principe de la réciprocité du maximum du point d'ébullition à tension constante et du minimum de tension à la température constante et égale à la température du maximum d'ébullition.

(2) *C. R.* 98, p. 814 (1884).

(3) *Bull. Soc. Ch.* (3) 1, p. 693 (1889).

ne varie pas avec la température, tout au moins entre 0° et 17°. Il a aussi essayé d'obtenir un chlorhydrate de chlorure en saturant par du gaz chlorhydrique une solution concentrée de chlorure cuivreux à - 40°, mais sans succès.

Ce fut Neumann ⁽¹⁾ qui réussit à l'obtenir en saturant d'acide gazeux une solution concentrée de chlorure cuivreux à 0° en présence de cuivre métallique ; c'était un corps cristallisé en aiguilles gris perle répondant à la formule $\text{HCl} \cdot \text{CuCl}$ et qui avait la propriété curieuse de se dissoudre très facilement dans l'eau sans aucune coloration, autrement dit sans s'oxyder.

Enfin Abel ⁽²⁾ a déterminé avec soin les solubilités en solutions acides diluées (entre 0.0422 N et 2.07 N). Il est arrivé à la conclusion que le chlorure cuivreux dissous existe sous les deux formes Cu^2Cl^2 et CuCl , lesquelles donnent les deux combinaisons $\text{Cu}^2\text{Cl}^2 \cdot 2\text{HCl}$ et $\text{CuCl} \cdot \text{HCl}$ dissociées en ions H et ions $\bar{\text{Cu}}^2\text{Cl}^4$ et $\bar{\text{Cu}}\text{Cl}^2$; il n'y a pas d'ions cuivreux ou tout au moins ils sont bien moins nombreux que dans l'eau pure ; cela veut dire que toute la molécule est combinée à l'acide. Lorsque la concentration de l'acide augmente, la forme Cu^2Cl^2 prédomine de plus en plus et doit exister à peu près seule dans les acides concentrés ($> 2.07\text{ N}$).

La cryoscopie des solutions de chlorure cuivreux dans l'acide chlorhydrique a d'abord été faite par Le Blanc et Noyes ⁽³⁾ : dans un acide 0.625N, CuCl dissous à saturation (0.08 mol. dans un litre de solution acide) ne produit

(1) Wien. Mon. 15, p. 489 (1894).

(2) Zeitsch. f. anorg. ch. 26, p. 406 (1901).

(3) Zeitsch. f. ph. Chem. 6, p. 396 (1890).

aucun abaissement du point de congélation et le calcul en indique un de 0.075 dans le cas où le sel dissous existerait à l'état libre ; c'est bien là, la preuve de la combinaison entre les deux corps, pour laquelle les auteurs proposent indifféremment les formules CuCl.HCl ou $\text{Cu}^2\text{Cl}^4.\text{HCl}$. D'après Abel (1), CuCl en solution non saturée, $0.0131 \frac{\text{mol.}}{\text{litre}}$ dans un acide 0.984 N. produit une élévation de 0°0153 du point de congélation ; cette élévation ne devrait pas se produire si le chlorure était sous sa forme simple ; elle constitue donc une autre preuve de l'existence des molécules doubles, associées avec deux molécules d'acide.

De la comparaison des résultats de Le Blanc et Noyes et d'Abel on peut se rendre compte que la cryoscopie seule, montre tout au plus qu'il y a diminution du nombre total de molécules, laquelle peut avoir deux causes : la polymérisation du chlorure et sa combinaison avec l'acide en rapports variables ; pour faire la part de chacun de ces deux phénomènes il faut, en plus, des mesures de solubilités qui permettent de trancher entre les divers schémas de réaction. C'est ce qu'a fait Abel dans la première partie de son étude résumée plus haut. On peut donc admettre avec lui que la forme stable en solution diluée est CuCl.HCl , et, en solution concentrée, $\text{Cu}^2\text{Cl}^2.2\text{HCl}$. Par continuité, il semble logique que la polymérisation et la combinaison avec l'acide augmentent avec la concentration de ce dernier et le chlorhydrate obtenu par Neumann, soit un corps polymérisé de la forme $\text{Cu}^n\text{Cl}^n.n\text{HCl}$. Naturellement, la détermination expérimentale du degré de polymérisation est impossible.

(1) Loc. cit.

Nous avons déterminé les tensions des solutions à acide concentré qui dissolvent de fortes quantités de sel et étaient susceptibles de donner des variations notables de tension.

Tableau des mesures en présence de chlorure cuivreux

I. $S = 22.4$ $x = 0.1245$				II. $S = 27.6$; $x = 0.158$			
m	τ	y	P	m	τ	y	P
0	0	0	5.5	0	0	0	7.55
4.95	0.05	0.0103	5.5	5	0.051	0.0106	7.3
9.9	0.10	0.0203	5.5	10	0.101	0.0211	7.0
19.8	0.20	0.0406	5.5	20	0.202	0.0422	6.6
29.4	0.296	0.0602	5.5	25.1	0.254	0.0572	6.4
33.8	0.341	0.0683	5.5	27.1	0.572	0.0274	6.35
				29.5	0.298	0.0622	6.1

III. $S = 31.1$; $x = 0.182$				IV. $S = 32$; $x = 0.188$			
m	τ	y	P	m	τ	y	P
0	0	0	15	0	0	0	19.2
5	0.0505	0.0108	14.6	5	0.0505	0.0108	18.65
10.1	0.102	0.0216	14.2	10	0.101	0.0217	17.95
15	0.151	0.0320	13.8	15.1	0.152	0.0326	17.3
20	0.204	0.0435	13.3	20	0.202	0.0434	16.6
23.2	0.234	0.0499	13.1				
28.6	0.288	0.0614	12.6				

Technique des expériences

Nous avons utilisé du chlorure cuivreux pur du commerce : les traces d'oxychlorure s'y révèlent par une légère teinte jaune ; leur présence, en raison de leur minime quantité, ne pouvait nuire à la précision de nos résultats, telle qu'elle est discutée plus haut. Avant de le dissoudre dans l'appareil, on éliminait tout l'air adhérent et la pression résiduelle avant l'introduction de l'acide était de quelques millimètres seulement ; la dissolution se faisait ainsi en présence d'une quantité négligeable d'oxygène atmosphérique. Dans ces conditions, la couleur jaune que prend l'acide à son premier contact avec le sel ne pouvait être due qu'à la présence d'oxychlorure de cuivré : or, la faible intensité de cette coloration indique que la quantité de ce composé est négligeable.

Le tableau (p. 37) contient les résultats obtenus avec quatre concentrations différentes d'acide chlorhydrique. S est la concentration en gr. d'acide pour 100 grammes de solution d'acide et d'eau, x est la fraction de molécule d'acide pour une molécule du mélange $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$; $m =$ gr. CuCl pour 100 grammes de solution acide.

$\eta =$ molécules CuCl pour 100 grammes de solution acide.

$y =$ molécules CuCl pour 1 molécule du mélange acide.

Les courbes que l'on obtient en portant les η en abscisses et les P en ordonnées (fig. 8) sont des lignes droites. Leur inclinaison diminue avec la concentration de l'acide, elle devient nulle lorsque cette concentration est très voisine de celle qui correspond au minimum de tension de vapeur. L'inclinaison doit avoir aussi un autre fac-

teur qui est l'augmentation de solubilité du chlorure cuivreux dans les acides de concentration croissante, laquelle est due à la formation d'un composé d'association.

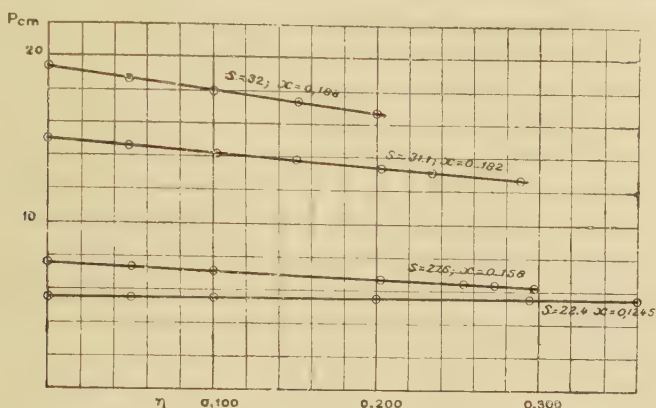


Fig. 8. — Tensions de vapeur totales des solutions de chlorure cuivreux dans l'acide chlorhydrique

4. — TENSIONS DE VAPEUR DES SOLUTIONS DE CHLORURE DE LITHIUM DANS L'ACIDE CHLORHYDRIQUE

Historique

Engel ⁽¹⁾ a déterminé les solubilités du chlorure de lithium en présence d'acide chlorhydrique à 0° pour des concentrations de ce dernier corps, comprises entre $2,25 \frac{\text{mol.}}{\text{litre}}$ et $8,1 \frac{\text{mol.}}{\text{litre}}$; la phase solide était constituée par du sel anhydre.

Plus récemment, W. Herz ⁽²⁾ a déterminé les solubilités du monohydrate à 25°; la concentration maximale de l'acide utilisé est de $1,764 \frac{\text{mol.}}{\text{litre}}$.

(1) Ann. de Ch. et Ph. (6), 13 (1888), p. 374.

(2) Zeitsch. f. an Chem. 73 (1912), p. 274.

La comparaison des résultats obtenus par ces deux savants indique que pour une même concentration en acide la solubilité du sel augmente avec la température, tout au moins dans les liqueurs peu acides. Nous remarquons aussi que la phase solide dans les expériences de W. Herz, est constituée par du sel hydraté et que les domaines des concentrations en acide, étudiés par les deux auteurs, se juxtaposent mais n'empiètent pas l'un sur l'autre ; à défaut donc d'expérience directe il faut conclure qu'il existe un point de transition entre $\text{LiCl} \cdot \text{H}^2\text{O}$ et LiCl anhydre pour une concentration d'acide comprise entre 1,764 mol-litre et 2,25 mol-litre et que la forme anhydre est stable à 0° , lorsque dans la liqueur surnageante il y a de l'acide chlorhydrique. Le point de transition ne doit pas se déplacer beaucoup avec la température.

Technique des expériences

Afin de pouvoir étudier les solutions très concentrées en sel, nous avons employé le sel anhydre, que nous avons préparé en déshydratant le chlorure monohydraté dans un courant d'acide chlorhydrique gazeux vers 100° : c'est là une précaution indispensable contre la décomposition hydrolytique qui est très forte lorsque la déshydratation se fait à l'air. Le sel hydraté lui-même, a été préparé à partir du carbonate de lithium pur du commerce par décomposition avec de l'acide chlorhydrique pur et cristallisation fractionnée.

La manipulation du chlorure anhydre est assez pénible, à cause de sa grande avidité pour l'eau ; il suffit cepen-

dant d'opérer rapidement les pesées ; des précautions spéciales ne sont pas nécessaires. L'introduction dans l'appareil est faite le plus rapidement possible : on fait la pesée dans un entonnoir de clinquant, celui-ci est ensuite appliqué contre l'orifice de l'appareil (fig. 5) ; le sel tombe immédiatement dans l'appareil, l'entonnoir remis dans la balance avec le peu de sel qui y reste adhèrent ; l'appareil est immédiatement mis en place et rempli de mercure, ainsi le sel est soustrait le plus tôt possible du contact avec l'air. Le poids est déduit de la seconde pesée de l'entonnoir, par différence.

La dissolution dans l'acide est faite à froid : en effet, à la température de nos expériences la tension des solutions concentrées est très supérieure à une atmosphère ; l'introduction de liquide dans l'appareil est impossible, il faut donc refroidir chaque fois que l'on veut ajouter des solutions ou extraire des bulles d'air.

Pour pouvoir observer des tensions supérieures à une atmosphère, nous avons fait communiquer l'ouverture supérieure du réservoir R avec un flacon de cinq litres environ dans lequel nous avons branché la canalisation d'air comprimé du laboratoire ; un manomètre à air libre communique avec ce flacon lequel est immergé dans de l'eau à la température ordinaire, cela pour éviter l'effet des variations de température de la salle. La tension de vapeur est alors égale à la somme de la dénivellation dans le manomètre, de la différence de niveau entre le réservoir et la chambre et de la pression atmosphérique.

On a pu ainsi équilibrer des tensions allant jusqu'à deux atmosphères. Malheureusement ce ne fut pas suffisant pour des solutions saturées ou presque saturées ;

la canalisation d'air comprimé n'étant pas suffisamment résistante pour permettre d'y établir des pressions plus fortes, nous avons dû abandonner la mesure des tensions élevées.

I. $S = 7.4$; $x = 0.038$				II. $S = 18.2$; $x = 0.099$			
m	η	y	P	m	η	y	P
0	0	0	8.7	0	0	0	6.75
4.7	0.11	0.031	8.05	4.25	0.10	0.020	5.9
8.5	0.20	0.037	7.65	8.5	0.20	0.039	5.7
17	0.40	0.075	6.35	12.75	0.30	0.059	6.1
25.6	0.60	0.112	5.1	21.2	0.50	0.099	7.5
31.7	0.745	0.139	4.95	31.8	0.75	0.148	15.6
36.1	0.85	0.159	4.95	42.5	1.00	0.198	39.5
47.2	1.11	0.208	6.8	52.7	1.24	0.246	82.0
70.4	1.66	0.310	31.15	66.0	1.55	0.306	150.0 *

III. $S = 22.4$; $x = 0.1245$				IV. $S = 28$; $x = 0.1605$			
m	η	y	P	m	η	y	P
0	0	0	5.55	0	0	0	7.9
4.25	0.10	0.020	5.7	4.25	0.10	0.021	12.2
8.5	0.20	0.041	6.5	8.5	0.20	0.042	18.6
12.75	0.30	0.061	7.85	12.7	0.30	0.063	31.2
17.8	0.42	0.085	12.1	18.7	0.44	0.092	64.75
21.9	0.515	0.104	19.15	21.9	0.515	0.108	99.15
35.9	0.83	0.168	76.7	26.5	0.623	0.131	134.4
Saturation			149 *				

La précision des mesures dépend ici surtout de l'approximation avec laquelle est mesuré le volume V de la phase gazeuse, la tension variant beaucoup avec ce volume lorsqu'il est petit. Ainsi pour $V=3\text{ cm}^3$, la variation relative de tension est de 6 % et l'erreur absolue de 11 cm. environ. Pour des valeurs de V inférieures à 1 cm^3 elle est encore plus considérable : par exemple pour $V=0,5\text{ cm}^3$ $P=247\text{ cm.}$, $\Delta P=91\text{ cm.}$ et l'erreur relative est $\frac{1}{P} \frac{\Delta P}{\Delta V} \times 100 = 37\%$. Nous n'avons pu réduire le volume

gazeux jusqu'à cette valeur et les calculs précédents ont été faits par extrapolation graphique des valeurs de P , mais ils montrent, tout de même pourquoi la mesure des tensions des solutions très concentrées, est difficile.

Aussi dans le tableau précédent (p. 42) les nombres que nous donnons marqués d'un astérisque, sont destinés à fournir une simple indication d'ordre de grandeur.

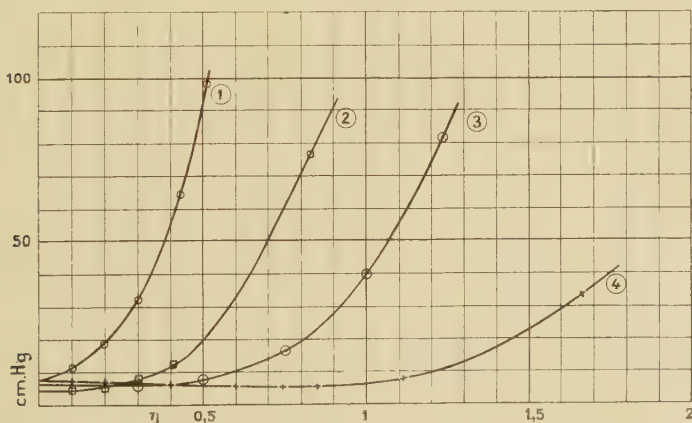


Fig. 9. — Tensions de vapeur totales des solutions de chlorure de lithium dans l'acide chlorhydrique

Les notations sont les mêmes que pour le tableau précédent.

Les courbes des figures 9 et 10 montrent l'allure du phénomène. La figure 10 reproduit une partie des courbes de la figure 9 en échelle agrandie afin d'en montrer la forme aux solutions diluées. Nous voyons que la forme de ces courbes est analogue à celle de l'acide chlorhydrique

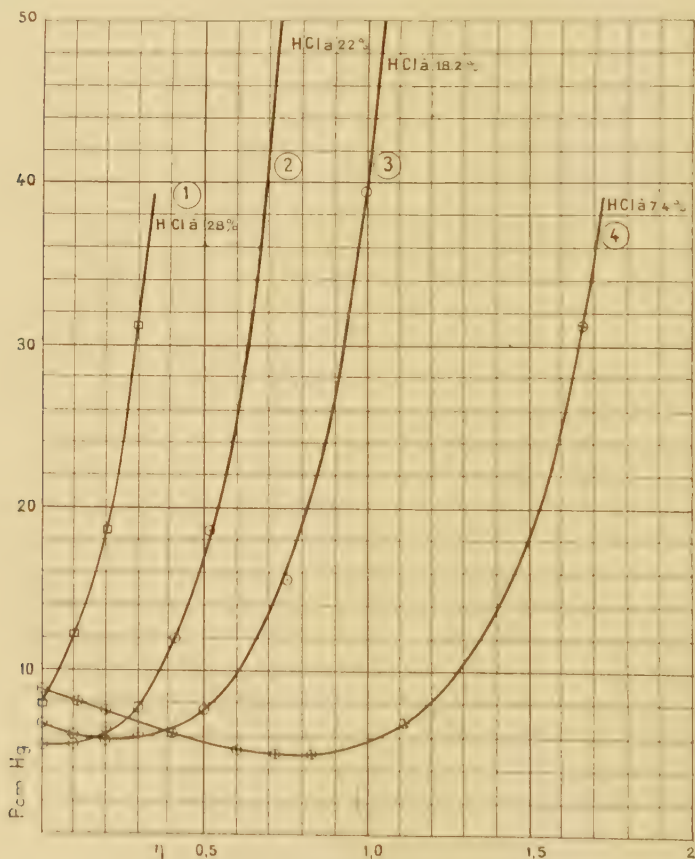


Fig 10. — Tensions de vapeur totales des solutions de chlorure de lithium dans l'acide chlorhydrique. Echelle agrandie.

pur. L'hydratation du chlorure de lithium en solution est clairement montrée par l'élévation de tension de vapeur qu'il produit dans les solutions dont la concentration est supérieure à celle du minimum de tension, quelle que soit sa concentration propre. Dans les solutions à concentration inférieure à celle du minimum il produit une élévation lorsqu'il est en grande quantité et un abaissement lorsqu'il est en faible quantité ; il en résulte un minimum de tension pour une concentration intermédiaire d'autant plus grande, que l'acide employé est plus dilué.

De la comparaison des courbes de la figure 9 et de celles de la figure 8, on peut aussi se rendre compte qu'il y a une différence de forme, caractéristique entre les courbes de tensions correspondant à un sel qui agit sur l'acide chlorhydrique et les courbes qui correspondent à un sel agissant sur l'eau seulement, car l'existence de chlorhydrate de chlorure de lithium est très peu probable.

CHAPITRE II

TENSIONS PARTIELLES

1. — MÉTHODE D'OBSERVATION

I. — Aperçu des méthodes existantes

Les méthodes déjà utilisées pour la mesure des tensions partielles des solutions d'acide chlorhydrique sont des méthodes statiques ou dynamiques. A notre connaissance, la *méthode statique* n'a été employée que par Dolezalek ⁽¹⁾ qui l'a appliquée à l'étude des solutions concentrées : il saturait un volume d'air d'environ 500 cm³ avec de la vapeur à analyser, en y agitant la solution qu'il retirait ensuite et la remplaçait par de la soude titrée ayant approximativement la même tension de vapeur que la tension partielle supposée de l'eau dans le mélange gazeux ; la dépression qui résultait de l'absorption de l'acide était compensée par un nouveau volume d'alcali dont la mesure

(1) Zeitsch. f. phys. Chem. 26, p. 321 (1898).

donnait le volume absorbé. Si v est ce volume, V celui de l'enceinte, π la pression partielle cherchée, b la pression atmosphérique, on a : $\pi = b \frac{v}{V}$. Les causes d'erreur

principales sont la tension de vapeur de la solution alcaline et les pertes de gaz HCl pendant les transvasements ; l'auteur indique que la première peut atteindre quelques unités pour cent, et ne donne aucun ordre de grandeur pour la seconde. L'incertitude de principe sur les tensions de solutions alcalines employées, et la difficulté d'emploi dans toute l'étendue des concentrations puisque, aux solutions diluées les volumes à mesurer sont trop petits par rapport aux erreurs, nous ont fait renoncer à utiliser cette méthode.

Les méthodes *dynamiques* peuvent se diviser en trois catégories : méthodes par saturation d'un gaz, méthodes par ébullition, méthodes par détermination du point de rosée.

Dans les *méthodes par saturation de gaz*, un gaz sec et sans action chimique barbote dans la solution et s'y sature de vapeur qu'il entraîne plus loin dans des absorbeurs tarés dont l'augmentation de poids donne la masse totale de vapeur ; la concentration de celle-ci est déterminée par des procédés variant suivant les auteurs : ainsi Gahl ⁽¹⁾ mesure la variation de conductivité de 1 cm³ d'eau dans laquelle barbote le gaz chargé de vapeur ; Allan ⁽²⁾ et Dolezalek ⁽³⁾ faisaient absorber l'acide dans une solution alcaline titrée et l'eau par de l'anhydride

(1) Zeitsch. f. ph. chem, 33, p. 200 (1900).

(2) J. of phys. ch. 2, p. 120 (1898).

(3) Loc. cit.

phosphorique ; le titrage en retour de l'alcali et l'augmentation de poids de l'ensemble des absorbeurs donnaient la composition. Connaissant d'autre part le volume de gaz employé et admettant que la vapeur suit les lois de Mariotte et de Dalton, on a des éléments suffisants pour calculer les tensions partielles de chaque constituant, mais, en réalité, ces auteurs n'ont donné que les tensions partielles de l'acide chlorhydrique.

Bates et Kirchman ⁽¹⁾ ont repris les expériences de Gahl et de Dolezalek par des procédés plus perfectionnés et une modification de la méthode qui dispense de la mesure précise du volume du gaz. Dans leur appareil, un volume considérable (50-200 litres) passe au-dessus de la solution au lieu d'y barboter, les saturateurs sont formés par des tubes de verre horizontaux basculant alternativement autour d'un axe horizontal perpendiculaire à leur direction : le liquide ruisselle ainsi constamment le long de leurs parois internes et présente au gaz une surface sans cesse renouvelée ; celui-ci est ensuite débarrassé de l'acide qu'il a entraîné, par passage au-dessus d'une solution alcaline ; on dose dans celle-ci le chlore par une méthode électrolytique. La modification de la méthode qui permet de se passer du volume du gaz employé, consiste à le saturer de nouveau après sa sortie des absorbeurs à potasse et dessiccation complète, par de la vapeur d'eau pure dans des conditions de température identiques aux précédentes, et à le dessécher complètement dans des absorbeurs à ponce sulfurique, la pesée de ceux-ci donne le poids de vapeur d'eau. La tension partielle de l'acide est alors calculée comme il suit :

(1) J. of Am. Ch. Soc. 41, p. 1991 (1919).

Soit p_1 cette tension partielle, v_1 le volume de gaz à la sortie du saturateur à acide.

p_2 la tension de vapeur de l'eau pure à la température des expériences,

v_2 le volume d'air à la sortie du saturateur à eau.

N_1 le nombre de molécules HCl recueilli dans le premier absorbeur.

N_2 le nombre de molécules H^2O recueilli dans le second absorbeur.

On a :

$$(1) \quad p_1 v_1 = N_1 RT ; p_2 v_2 = N_2 RT$$

R = constante des gaz.

T = température absolue.

Or, v_1 est différent de v_2 ; en effet soit : p_a la pression atmosphérique, p_s la tension partielle de l'eau dans la solution, la pression de l'air à la sortie du premier saturateur est égale à $p_a - p_s - p_1$ et à la sortie du second, $p_a - p_2$; mais on a :

$$(2) \quad (p_a - p_s - p_1) v_1 = (p_a - p_2) v_2$$

Si l'on élimine v_1 et v_2 entre cette égalité et les équations (1), on obtient finalement pour la tension partielle de l'acide :

$$p_1 = p_2 N_1 \frac{p_a - p_s}{N_2 (p_a - p_2) - p_2 N_1}$$

Cette expression contient la tension partielle de l'eau ; ces auteurs, au lieu de la calculer directement, utilisent les résultats calculés par M. Linhardt en partant des mesures de forces électromotrices des solutions d'acide chlorhydrique à la même température.

Au sujet des *méthodes par ébullition* nous avons déjà vu, à propos de la mesure des tensions totales, que le seul travail sur l'acide chlorhydrique est celui de lord Rayleigh déjà cité. Ce savant a mesuré les compositions de la vapeur des acides bouillant sous la pression atmosphérique en en distillant une quantité assez forte dans un condenseur refroidi et déterminant leur densité ; il calculait la composition des solutions correspondantes, du poids et de la composition de la vapeur distillée ; les vapeurs concentrées étaient analysées chimiquement ; la précision du procédé ayant été trouvée médiocre, lord Rayleigh a préféré déduire leur composition de la variation de poids de la solution. En concluant, il se déclare peu satisfait des résultats.

La méthode par ébullition isotherme a été appliquée aux mélanges de liquides organiques par de nombreux auteurs, notamment par Carveth ⁽¹⁾, Zawidzki ⁽²⁾ et Schreinemakers ⁽³⁾. On prélève une petite quantité de vapeur, émise par le liquide en ébullition, dans un condenseur refroidi et on en détermine la composition par un procédé quelconque physique ou chimique.

Le résultat exprimé en nombre de molécules de chaque composant pour une molécule du mélange, multiplié par la tension totale mesurée dans la même expérience avant la distillation donne la tension partielle.

La méthode de *détermination du point de rosée* n'a pas été appliquée à l'acide chlorhydrique, mais à l'acide bromhydrique dont les solutions, tout en étant moins

(1) J. of phys. chem. 3, p. 193 (1899).

(2) Zeitsch. f. phys. chem. 35, p. 129 (1900).

(3) Ibid. 35, p. 459 (1900).

volatiles, ont des propriétés très voisines de celles de l'acide chlorhydrique. MM. Carrière et Cerveau ⁽¹⁾ ont mesuré séparément les points d'ébullition des solutions et les points de rosée des vapeurs de cet hydracide sous la pression atmosphérique; le point de rosée est la température indiquée au sommet du réfrigérant surmontant le ballon chaudière, dans lequel bout la solution en étude, à l'endroit où apparaissent les premières traces de condensation; la composition de la vapeur qui passe est la composition du point de rosée.

Dans toutes ces méthodes, la difficulté principale provient de la grosse différence de composition entre la vapeur et le liquide : cette différence caractérise tous les acides forts; on peut voir sur les courbes de la figure 11 que la composition de la vapeur s'écarte très rapidement de celle du liquide à droite et à gauche du minimum de tension et qu'un petit déplacement du point figuratif

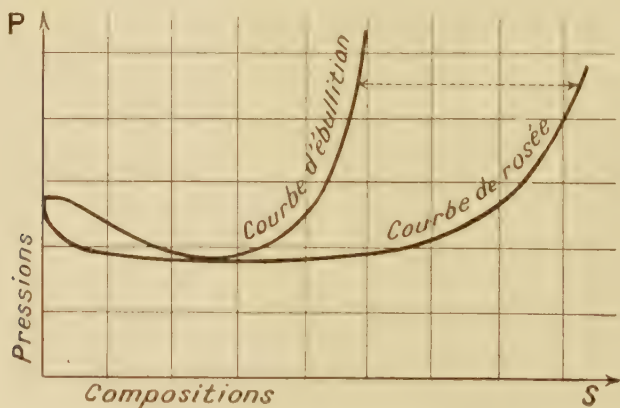


Fig. 11. — Différence de composition de la vapeur et du liquide dans le cas de l'acide chlorhydrique

(1) C. R. 177. Séance du 2 juillet 1923.

sur la courbe d'ébullition correspond à un déplacement considérable du point correspondant sur la courbe de rosée, autrement dit, dans ces régions, la composition de la vapeur varie très rapidement pour de petites variations de la composition du liquide et de la tension totale. Les conditions parfaites d'équilibre sont, de ce fait, difficiles à atteindre. En général, on s'en approche en compliquant l'appareil et augmentant beaucoup ses dimensions comme ce fut le cas de MM. Bates et Kirchman dont l'appareil occupait toute une salle.

Si l'on emploie une méthode d'ébullition on devra, en principe, s'astreindre à distiller une quantité de vapeur aussi petite que possible par rapport à la masse totale de la solution, autrement la correspondance entre les deux phases n'est pas bien définie.

Si l'on emploie une méthode hygrométrique, il faut prendre comme point de rosée une température infiniment voisine de celle pour laquelle apparaît la buée, mais non cette température elle-même, car la petite quantité de liquide qui se forme absorbe fortement le constituant le plus volatil de la vapeur ; d'ailleurs la limite de la zone de rosée doit être immobile, d'où la régularité de l'ébullition est indispensable.

Le procédé d'analyse de la vapeur est aussi susceptible d'erreurs si l'on veut s'en servir non seulement pour le calcul de la tension partielle de l'acide, mais aussi de celle de l'eau. Dolezalek a signalé les grosses erreurs (30-40 %) que comporte cette dernière, qu'il attribuait à l'absorption de gaz tonnant par l'anhydride phosphorique qui servait à la séparation de l'eau. Bates et Kirchman ont préféré utiliser pour la tension de l'eau, des

données obtenues par une autre voie ; Lord Rayleigh a également constaté la médiocrité des résultats aux fortes concentrations.

L'incertitude des résultats provient de ce que la quantité d'eau contenue dans la vapeur est toujours dosée par différence entre le poids total de la vapeur et de l'acide déterminé par l'analyse ; les erreurs de ces deux mesures s'ajoutent pour donner l'erreur sur la quantité d'eau et l'erreur relative augmente rapidement lorsque la quantité absolue d'eau diminue. Ainsi dans une vapeur à 80 %, la détermination volumétrique de l'acide peut comporter facilement une erreur de 1^o₀, l'erreur correspondante pour l'eau est de 4 % ; dans une vapeur à 90 % elle atteint 10 % ; et cela sans préjudice des erreurs propres à la nature des expériences et mentionnées plus haut. Dans l'exposé de notre technique, nous décrirons comment nous avons atténué la difficulté.

Nous avons fini par adopter la méthode par **ébullition à température constante**, laquelle présente sur celle par saturation de gaz l'avantage de donner une mesure directe de la tension totale et, par là, rendre possible une comparaison avec la méthode statique ; en outre, les expériences sont beaucoup moins longues, la quantité de vapeur fournie dans un temps déterminé étant plus grande à l'ébullition que lorsque le liquide est simplement traversé par un gaz. Enfin, l'ébullition agite constamment le liquide et assure ainsi l'uniformité de concentration dans toute la masse.

II. — Détermination de la composition de la vapeur

Pour que la composition de la vapeur soit bien définie, il faut d'abord que celle-ci soit prélevée au voisinage immédiat de la surface du liquide bouillant, car là seulement sont satisfaites les conditions d'équilibre entre les deux phases ; on doit, cependant, éviter que des gouttelettes de liquide ne soient entraînées en même temps que la vapeur, ce qui fausserait complètement l'analyse ; en donnant à la partie du tube à distiller voisine du ballon, une direction convenable, on oblige les gouttes à heurter sa paroi supérieure et à retomber ensuite dans le liquide sans qu'il leur soit possible de s'engager dans la région montante.

Toute condensation prématurée de la vapeur doit, naturellement, être évitée : la partie du tube comprise entre le thermostat et le condenseur est chauffée à une température légèrement supérieure à la température d'ébullition de la solution.

Ainsi que nous l'avons montré plus haut le *dosage de l'eau* a une grosse importance au point de vue précision des résultats. Pour éviter les inconvénients du dosage par différence, il faudrait évidemment, faire un dosage direct, donc opérer préalablement une séparation complète de l'eau et de l'acide au moyen d'absorbants appropriés. Ceci est très difficile, les absorbants de l'eau tels que l'anhydride phosphorique ou l'acide sulfurique le sont aussi un peu pour l'acide chlorhydrique ; le premier est même attaqué nettement, et l'acide sulfurique donne

de la chlorhydrine sulfurique. *A priori*, on peut prévoir que l'eau en présence d'acide chlorhydrique et d'un autre corps très hygroscopique, doit se partager entre les deux, mais elle ne doit jamais s'associer intégralement avec l'un ou l'autre.

Il reste donc la solution moyenne qui consiste à amener toute l'eau à une concentration pour laquelle le dosage par différence est plus précis : on fait passer la vapeur dans un condenseur taré, refroidi à quelques degrés au-dessous de 0° : toute l'eau se condense en dissolvant une petite partie de l'acide pour former une solution à 40-50 % d'acide, tandis que l'excès gazeux de celui-ci est absorbé plus loin par un corps approprié. Il n'y a pas de transport de vapeur d'eau du condenseur à l'absorbeur, car la tension partielle de l'eau, dans une solution aussi concentrée et refroidie au-dessous de 0°, est négligeable. La pesée du condenseur et l'analyse de son contenu donnent la quantité d'eau totale dans la fraction prélevée. Celle de l'acide est déduite du titrage de la solution condensée et de la pesée des absorbeurs.

Nous avons, tout d'abord, essayé d'absorber l'acide gazeux par de la soude en morceaux, l'emploi d'une lessive alcaline ou simplement d'eau dans laquelle il y aurait eu barbotage du gaz à absorber, étant proscrit à cause des différences de pression qui se seraient établies de part et d'autre du barboteur ; ces différences auraient nécessité des corrections de pression incertaines. Il fallait donc employer des absorbants solides.

Les alcalis caustiques placés en morceaux dans des tubes en U ont été impropres à l'absorption de fortes quantités d'acide (2-3 gr.) : secs, ils sont insuffisants, le

débit d'acide étant trop élevé pour permettre une absorption totale ; légèrement humectés, ils sont beaucoup plus efficaces, mais se recouvrent rapidement d'un enduit sirupeux de chlorure de sodium, lequel supprime le contact direct entre le gaz et l'absorbant et obstrue les tubes quelle que soit leur largeur. Nous avons, alors, essayé l'absorption par un métal qui serait transformé partiellement en chlorure avec dégagement d'hydrogène; l'augmentation de poids aurait donné le poids de chlore fixé. Le zinc, légèrement humecté d'eau, a donné d'excellents résultats : dans des expériences préliminaires à la pression atmosphérique, nous faisons bouillir de l'acide chlorhydrique à 37%; les vapeurs après dessiccation passaient dans deux tubes en U garnis de zinc humide, plongés dans la glace et dans un barboteur à soude titrée ; au bout de 30' la distillation fut arrêtée et les tubes pesés : le premier avait absorbé 6 grammes environ de gaz, le second 0,06 grammes et le titre de la soude du barboteur n'avait pas changé. Les deux tubes à zinc avaient donc arrêté tout l'acide.

L'humectation agit, évidemment, par dissolution de l'acide et amélioration du contact avec le métal ; la formation progressive d'une solution de chlorure de zinc ne nuit pas à l'absorption, à moins que celle-ci ne dure trop longtemps, la petite quantité d'acide non absorbé est alors arrêtée par le deuxième tube. La formation de chlorure de zinc a, d'autre part, l'avantage d'abaisser rapidement la tension de l'eau de l'absorbant et empêcher son transport dans le deuxième tube ; pour que celui-ci ne perde pas de son poids, nous humectons le métal avec un peu d'acide et l'introduisons après que tout déga-

gement eût cessé : il était ainsi mouillé d'une solution saline à très faible tension de vapeur. Les deux tubes sont toujours plongés dans la glace.

D'après ce qui précède, l'analyse de la vapeur comporte trois doubles pesées et un dosage acidimétrique. Les pesées après l'expérience, sont faites après que tout l'hydrogène est dégagé, elles comportent une erreur très inférieure à celle du dosage. Pour faire celui-ci, on débouche le condenseur, après l'avoir pesé et on le remplit d'eau avec précaution : c'est une opération pendant laquelle il est difficile de ne pas perdre de gaz : l'erreur qui en résulte sur la teneur en eau peut atteindre 5%, mais c'est là une limite supérieure correspondant aux conditions les plus défavorables.

Une erreur systématique provient de la condensation dans la région du rodage b que l'on ne peut chauffer (fig. 12, p. 59) ; c'est un espace nuisible impossible à supprimer. Cependant, étant donné que sa surface est très faible par rapport à la surface totale du condenseur, on peut admettre que cette erreur n'a pas beaucoup d'importance.

Pendant la distillation des solutions concentrées, la tension totale de vapeur est mesurée de temps en temps ; la moyenne arithmétique des résultats est utilisée pour le calcul de la tension partielle à partir de la composition de la vapeur. La moyenne des compositions initiale et finale de la solution étudiée est rapportée à la tension totale et à la tension partielle moyennes.

III. — Appareil. Description et marche d'une expérience.

Dans la figure 10, on voit le ballon chaudière : il est fermé au moyen d'un bouchon rodé qui porte un tube plongeur à robinet R_1 , un tube t_1 , fermé en bas et partiellement rempli de mercure, dans lequel plonge le thermo-

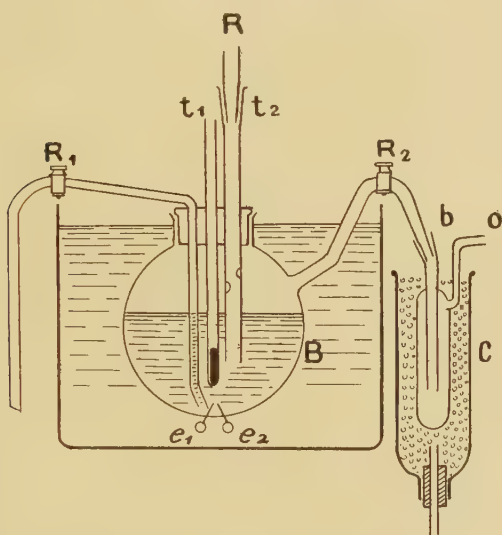


Fig. 12. — Ballon chaudière utilisé dans la méthode d'ébullition

mètre ; enfin, un troisième tube t_2 , large de 1 cm., percé de deux trous de 0 cm.5 de diamètre chacun et portant en haut un rodage qui s'adapte à l'extrémité inférieure du réfrigérant ascendant R : ainsi le liquide de condensation retourne dans la solution bouillante sans refroidir

la phase gazeuse ⁽¹⁾ (Schreinemakers). Le tube t_1 est approximativement au-dessus des deux électrodes e_1 , e_2 ⁽²⁾. Le tube à robinet R_2 est entouré dans sa partie émergente, d'une feuille d'étain, de deux couches de cordon d'amiante et d'une toile de cuivre; une petite rampe à gaz en tube de cuivre, le chauffe en dessous et empêche la condensation des vapeurs. La partie supérieure du réfrigérant R et l'orifice o du condenseur c communiquent avec l'appareil de la figure 6 (p. 29), dont la partie la plus importante est constituée par le régulateur de pression branché en dérivation en M entre les deux volants pneumatiques F_1 et F_2 .

Ce régulateur est constitué par un manomètre en U , rempli de mercure et portant deux contacts en platine soudés sur une des branches; en cela il est plus simple que celui à haute précision de Beckmann ⁽³⁾, qui a servi à ce savant à la détermination de constantes ébullioscopiques sous pression réduite. Nous nous en servions pour amener la pression à la tension de vapeur correspondant exactement à la température de 50° et, dans le cas des solutions diluées, vérifier la constance de la température d'ébullition. C'est donc ici, surtout un instrument d'ajustage précis et commode à une température déterminée et il pourrait être appliqué à la détermination des isothermes d'ébullition de tout autre mélange ou solution.

(1) Loc. cit.

(2) Dans un modèle plus récent, les électrodes sont soudées à l'extrémité d'un quatrième tube qui traverse aussi le bouchon au moyen d'un rodage; ce tube est légèrement courbé de façon que les fils soient au-dessous du réservoir du thermomètre. Ce modèle est en verre pyrex.

(3) Zeitsch. f. phys. Chem. 88, p. 13 (1914).

IV. — Marche d'une expérience

Le thermostat ayant atteint sa température d'équilibre, on remplit la chaudière d'environ 400 cm^3 de solution — le niveau de celle-ci étant à environ 1 cm. de distance verticale de la soudure du tube R_2 — et on allume la petite rampe sous ce tube (fig. 6) ; on entoure le condenseur d'un mélange de glace et de sel en proportions telles que la température ne descende pas plus bas que -10° , sinon le tube interne est obstrué par le distillat congelé.

Lorsque la température de la solution ne monte plus, on commence à pomper avec une trompe à eau communiquant par R_4 , les robinets R_1 , R_2 , h_2 , R_8 étant fermés, R_5 , h_1 , R_6 , R_7 ouverts, la pince à vis p_m serrée à fond et le robinet à trois voies dans la position 1. Dès que les premières bulles apparaissent, on ferme le robinet h_1 , on met R_3 dans la position 2 et l'on ralentit la marche de la trompe, l'ascension du mercure dans le manomètre m se ralentit ; le contact en Pt_1 finit par s'établir et l'ouverture du tube capillaire t_1 au-dessus de l'électro-aimant est découverte ; on ouvre alors avec précaution R_8 et on le règle de façon que l'ascension du mercure dans le manomètre soit presque imperceptible à l'œil nu ; ensuite, p_m est desserrée juste ce qu'il faut pour qu'il commence à descendre d'un mouvement très lent, alors le contact Pt_1 est supprimé, la pression dans l'appareil recommence à diminuer jusqu'à nouvelle fermeture du circuit de l'électro-aimant ; ensuite, le même cycle de phénomènes se reproduit. Schématiquement, l'oscillation du niveau dans le manomètre tend vers 0, lorsque les vitesses d'as-

cension et de descente tendent vers une limite commune aussi petite que possible. Avec le mercure, comme liquide manostatique, on réduit facilement l'oscillation à 0 mm 1, ce qui était très suffisant pour la précision de nos expériences ; en utilisant des pointeaux au lieu du robinet R_8 et de la pince à vis p_m , on pourrait réduire encore cet intervalle. Le volume du récipient F_2 influe aussi sur l'amplitude d'oscillation : plus il est grand, plus elle est faible ; il doit d'ailleurs augmenter dans le même sens que la densité du liquide du régulateur. Le réglage reste fidèle, car le régulateur est immergé dans l'eau à la température ambiante.

La pression ainsi réglée correspond en général à une tension de vapeur supérieure à la tension de la solution à 50°. Avant de l'amener à cette valeur, on établit la communication avec la chaudière en mettant R_3 dans la position 1 et l'on procède au réglage du bouilleur électrique comme il est dit plus haut (p. 27) ; pour établir la pression égale à la tension de vapeur, donc diminuer la pression existante, il suffit d'ouvrir pendant un certain temps le robinet h_1 , l'abaissement de la température d'ébullition est suivi attentivement sur le thermomètre de la chaudière et lorsque l'indication de celui-ci est à 0°2 au-dessus de la température voulue, h_1 est fermé de nouveau ; la température continue à descendre de quelques dixièmes de degré, puis remonte pour se fixer à une valeur très voisine de 50° ; si elle est un peu inférieure, alors on ouvre pendant un temps très court h_2 : grâce à la grosse perte de charge, due au capillaire, une très faible quantité d'air entre de l'extérieur dans la petite capacité V ; le contact Pt_1 s'établit et ouvre la fuite

intermittente pendant quelque temps, la pression augmente dans l'appareil, la température d'ébullition s'élève. Si l'on a opéré avec précaution, on atteint aussitôt la température voulue, sinon il faut de nouveau ouvrir un instant h_1 et ainsi de suite.

En résumé, on règle la pression de façon que la température d'ébullition soit à 50^0 et l'on considère cette pression comme égale à la tension de vapeur cherchée. Avec un peu d'habitude, ce réglage se fait en quelques minutes.

Pour les solutions concentrées, on opère de même, sauf que le réglage du bouilleur électrolytique est fait d'avance à une valeur constante de la différence de potentiel aux bornes et de l'intensité, lesquelles correspondent à la région de redressement de la courbe $I=f(V)$.

La *distillation* est ensuite commencée par ouverture du robinet R_2 et mise de R_3 à la position 2 ; elle dure, en général, une demi-heure et cette durée correspond approximativement à l'obtention de 3 à 4 grammes de vapeur, pour les solutions concentrées et de 7 à 8 pour les solutions les plus diluées. La distillation étant terminée, on ferme R_2 et on mesure aussitôt la tension de vapeur qui correspond à la composition finale de la solution; si la température d'ébullition n'a pas changé cette tension est identique à celle du début, sinon il faut ajuster la pression pour que la température d'ébullition soit de nouveau ramenée à 50^0 ; on le fait en manœuvrant les robinets h_1 et h_2 alternativement comme précédemment.

Ensuite R_3 est mis à la position 3, h_1 ouvert ainsi que R_4 : la pression atmosphérique s'établit dans tout l'appareil. Alors on ouvre R_2 et on envoie dans la chaudière de l'air comprimé par la branche latérale de R_3 , la solution

s'écoule au dehors, on en recueille pour l'analyse la partie qui sort en dernier.



Fig. 13. — Transvasement
des distillats

Cette analyse se fait comme il est exposé dans le chapitre I. Le condenseur est enlevé, bouché aussitôt, essuyé et pesé. Les tubes en U sont laissés en communication mutuelle jusqu'à cessation de tout dégagement gazeux, puis pesés de même. Pour faire l'analyse du liquide du condenseur, on plonge l'ajutage *b* dans de l'eau distillée et on lave au jet de pissette par *a*, l'intérieur du tube pendant que le distillat s'écoule dans la coupelle (fig. 13); on titre ensuite le contenu de celle-ci.

Pour étudier une autre solution, on lave le condenseur, on le sèche et on le remet en place après l'avoir taré. On renouvelle l'humectation des tubes à zinc, on recharge la chaudière d'une autre solution que l'on introduit par R_1 en aspirant à la trompe par R_4 . Il est inutile de laver le ballon avant, les erreurs de concentration pouvant résulter de la petite quantité résiduelle de solution de l'expérience précédente, sont inférieures aux autres erreurs d'expérience.

2. — RÉSULTATS

Voici les résultats de mesures pour les solutions d'acide chlorhydrique à 50° :

S = concentration % de la solution.

x = mol. HCl pour une mol. de mélange.

- 1 — x = mol. H²O pour une mol. de mélange.
 s = concentration % HCl dans la vapeur.
 x' = mol. HCl dans 1 mol. de mélange dans la vapeur.
 1 — x' = mol. H²O dans 1 mol. de mélange dans la vapeur.
 P = tension de vapeur totale moyenne.
 π_1 = tension partielle de l'acide chlorhydrique.
 π_2 = tension partielle de l'eau.

S	x	1 — x	s	x'	1 — x'	P _{cm.}	$\pi_{1cm.}$	$\pi_{2cm.}$
6.65	0.034	0.966		0.0005	0.9995	8.3	0.004	8.3
10.25	0.053	0.947	0.2	0.001	0.999	7.55	0.007	7.55
13.4	0.071	0.929	0.3	0.0015	0.9985	7.2	0.011	7.2
17.0	0.092	0.908	1.15	0.011	0.989	6.3	0.07	6.3
19.0	0.104	0.896	4.6	0.023	0.977	5.9	0.136	5.75
19.15	0.105	0.895	5.35	0.027	0.973	5.8	0.156	5.65
22.65	0.126	0.874	18.5	0.101	0.899	5.3	0.53	4.76
23.4	0.131	0.869	23.0	0.129	0.871	5.2	0.67	4.53
25.0	0.141	0.859	35.6	0.214	0.786	5.4	1.15	4.25
27.4	0.157	0.843	73.6	0.581	0.419	7.2	4.2	3.00
28.8	0.166	0.834	87.4	0.773	0.227	8.6	6.65	1.95
30.7	0.179	0.821	93.3	0.870	0.130	13.45	11.7	1.75
33.0	0.195	0.804	97.5	0.950	0.050	24.6	23.4	1.25
35.9	0.216	0.784	99.0	0.976	0.024	57.3	55.9	1.37

Les courbes de la figure 14 représentent les tensions partielles de l'acide et de l'eau π_1 et π_2 en fonction de la concentration x. Elles montrent que les solutions diluées au-dessous de 17 % n'émettent presque pas d'acide gazeux ; à partir de x = 0,141 (S = 25%) la tension partielle de l'acide augmente rapidement tandis que celle de l'eau change d'allure ; la courbe $\pi_2 = f_2(x)$ subit une inflexion entre x = 0,141 et x = 0,160, les deux tensions deviennent égales pour une concentration comprise entre ces deux valeurs. La partie de $\pi_1 = f_1(x)$ qui correspond aux faibles concentrations a été reproduite sur échelle

agrandie dans la figure 15 et malgré que les tensions soient de l'ordre de 0.1 mm, les points figuratifs se placent bien sur une exponentielle.

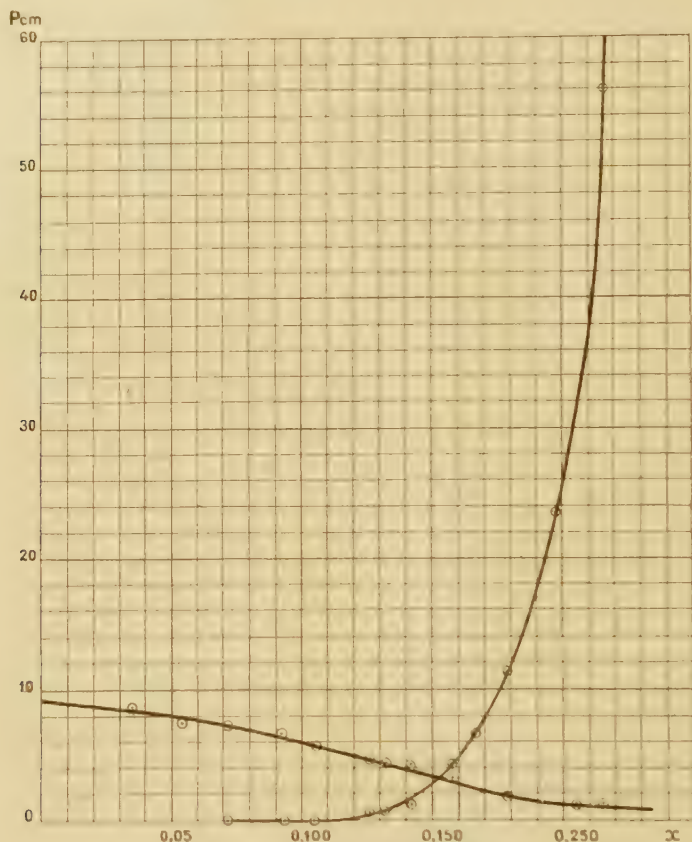


Fig. 14. — Tensions partielles des solutions d'acide chlorhydrique et d'eau

Depuis la publication de nos premiers résultats ⁽¹⁾, MM. Dunn et Rideal ont publié des mesures de tensions partielles de l'acide chlorhydrique à 25° ⁽²⁾, effectuées

(1) C. R. 177, 174, 1923.

(2) J. of Chem. Soc. 125, p. 676 (1924).

par un procédé analogue au nôtre, mais avec des particularités de technique différentes, qu'ils estiment indispensables à l'obtention de bons résultats.

Ainsi d'abord, ils ne prélèvent pas la vapeur d'une solution bouillante, mais d'une solution qui s'évapore tranquillement (*quiet evaporation*), afin de donner le temps aux couches superficielles de se mettre en équilibre avec les couches profondes du liquide et aussi pour éviter l'en-

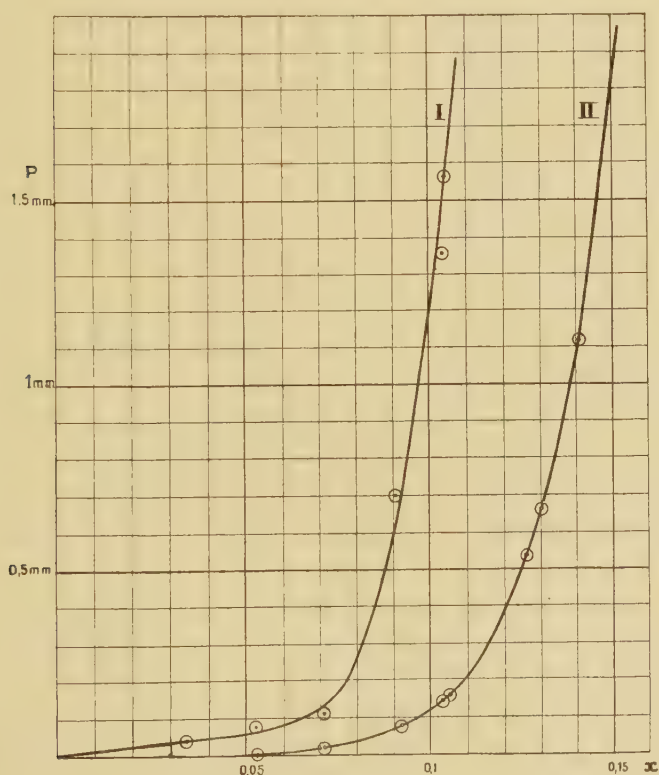


Fig. 15. — Tensions partielles de l'acide chlorhydrique, en échelle agrandie.
Les ordonnées de la courbe II sont réduites au dixième

traînement des gouttelettes dans la vapeur. Celle-ci passe dans un collecteur et de là, à une petite cuve électrolytique, où sa conductibilité est mesurée par la méthode de Kohlrausch. Le domaine des concentrations étudiées s'étend de 0.345 à 5.3 mol. de HCl pour 1000 grammes d'eau; ce dernier nombre correspond à 18.8 %; les vapeurs de ces solutions plus concentrées ont été analysées chimiquement.

Ces auteurs nous reprochent d'avoir négligé les précautions qu'ils ont prises, notamment la distillation lente par évaporation et le chauffage de la partie du tube à distillation, comprise entre la chaudière et le condenseur.

Nous estimons que la précaution consiste justement à faire bouillir, afin d'homogénéiser constamment les couches liquides, rendre la température uniforme dans toute la masse bouillante et obliger la vapeur à se mettre en équilibre avec tout le liquide en prenant naissance dans toute sa masse. Tous les auteurs qui ont étudié des mélanges volatils minéraux ou organiques par la méthode de distillation ont reconnu la nécessité d'une ébullition vive et régulière. On peut citer à ce sujet Raoult ⁽¹⁾, Beckmann ⁽²⁾, Zawidzki ⁽³⁾, Schreinemakers ⁽⁴⁾, Ostwald ⁽⁵⁾, Ramsay et Young ⁽⁶⁾.

Par contre, dans un liquide qui s'évapore, par conséquent immobile et surchauffé, la température dans un volume de deux litres ⁽⁷⁾ n'est pas uniformément répartie

(1) Tonométrie, Collection Scientia, Paris.

(2) Zeitsch. f. phys. Chem. 15, 656 (1894).

(3) Loc. cit.

(4) Loc. cit.

(5) Physicochemische Messungen, p. 218 et 285.

(6) Zeitsch. f. phys. Chem. 1, 237 (1887).

(7) Dunn et Rideal; loc. cit.

et varie, d'ailleurs, à chaque instant ; la vapeur est émise par la couche superficielle, laquelle se concentre rapidement : il s'établit ainsi une différence de composition entre les régions supérieures et les régions inférieures et la composition de la vapeur émise ne correspond plus qu'à une composition de liquide moyenne, pratiquement impossible à déterminer, mais, en tout cas, supérieure au résultat de l'analyse. La vapeur elle-même est, de ce fait, plus concentrée qu'elle ne devrait l'être.

Les gouttelettes liquides sont certainement arrêtées par la disposition appropriée du tube à distillation et on ne peut vraiment admettre qu'une gouttelette puisse arriver jusqu'à la partie émergente du tube, à moins de lui assigner une trajectoire brisée, ce qui est impossible. Quant au chauffage de cette partie nous ne l'avions pas mentionné dans notre communication, car nous croyions que c'est là une précaution élémentaire indispensable, dont il était inutile de parler.

Nous ne voyons donc pas en quoi nos résultats sont « irréguliers », comme le prétendent MM. Dunn et Rideal sans, d'ailleurs, fournir aucun argument concret à l'appui de leur affirmation.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

SUR LA CONSTITUTION DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDE CHLORHYDRIQUE

L'observation des tensions partielles de mélanges de liquides organiques a servi à de nombreux auteurs comme moyen d'investigation de la constitution de ces mélanges : comme représentant le plus notoire de ces auteurs on peut citer Dolezalek ⁽¹⁾. Dans le cas des électrolytes forts, dont l'acide chlorhydrique est un exemple typique, l'interprétation des expériences présente de nombreuses difficultés. La connaissance des tensions partielles des solutions d'acide chlorhydrique pourrait nous donner

(1) Zeitsch. f. phys. Chem. 64, 727 (1908) ; 71, 191 (1910) ; 83, 45 (1913).

des renseignements quantitatifs sur la constitution de la solution, si nous pouvions nous baser sur les propositions suivantes :

a) Les seuls phénomènes qui se produisent sont la dissociation électrolytique de l'acide et l'hydratation de la fraction non dissociée.

b) On a les éléments nécessaires au calcul de la fraction dissociée de l'acide pour chaque concentration, la dissociation propre de l'eau étant supposée négligeable.

c) L'hydrate supposé de l'acide n'a pas de tension propre, mais une constitution définie ; il est partiellement dissocié.

Les tensions partielles étant proportionnelles aux nombres respectifs de molécules libres, on pourrait, en les comparant aux tensions partielles calculées d'après la loi de Henry, en déduire le nombre de molécules dont une partie est dissociée, l'autre hydratée ; en effet, soit π_1 et π_2 les tensions partielles observées, p_1 et p_2 les tensions calculées dans le cas où les propriétés de la solution seraient rigoureusement additives, P_1 et P_2 les tensions de vapeur de l'acide pur et de l'eau pure à la température des expériences ; on a :

$$p_1 = P_1 x \quad \text{et} \quad p_2 = P_2 (1 - x)$$

Les rapports :

$$u_1 = \frac{p_1 - \pi_1}{p_1} x \quad \text{et} \quad u_2 = \frac{p_2 - \pi_2}{p_2} (1 - x)$$

seraient les nombres de molécules d'acide chlorhydrique et d'eau combinées et dissociées. Mais dans u_1 on n'a aucun moyen de mesurer la fraction dissociée et la fraction hydratée.

Dans la théorie classique des électrolytes, le degré de dissociation est donné par le rapport de la conductivité moléculaire pour la concentration considérée à la conductivité limite pour la concentration 0 ; cela n'est plus vrai pour les électrolytes forts ; même en prenant comme degré de dissociation l'expression $\alpha = \frac{\Lambda \eta}{\Lambda \infty \eta \infty}$ où Λ et $\Lambda \infty$ sont les conductivités, η et $\eta \infty$ les viscosités, on ne peut trouver des valeurs de α obéissant à la loi d'action de masses et les variations de la quantité

$$k = \frac{\alpha^2}{v(1 - \alpha)}$$

augmentent considérablement avec la concentration. On peut donc conclure qu'il n'y a pas de mesure correcte du degré de dissociation électrolytique, et par conséquent le calcul des portions respectives d'acide hydraté et d'acide dissocié dans u , est impossible. D'ailleurs, même si la dissociation exacte était connue, la possibilité du calcul aurait encore reposé sur d'autres hypothèses indispensables : hypothèse sur le degré d'hydratation des ions, hypothèse sur le degré d'hydratation de l'acide non dissocié.

La première a déjà été proposée par Raoult (1) pour expliquer les variations de l'abaissement moléculaire de la tension de vapeur des solutions salines en fonction de la concentration. Ces variations sont liées à la nature du sel et sont dues à l'hydratation des ions, laquelle est, en moyenne, supérieure d'une molécule d'eau à l'hydra-

(1) Tonométrie, p. 96.

tation du sel solide ; par exemple, les sels anhydres tels que KCl , NH_4Cl , NH_4NO_3 paraissent à peu près monohydratés en solution d'après l'ébullioscopie, ce qui conduit à admettre que chaque ion se combine avec une molécule d'eau.

Plus tard, Jones (1) par des mesures comparatives de cryoscopie, de conductivité à 0° et d'indices de réfraction à 0° , est arrivé à la conclusion que les acides forts tels que HCl , HBr , HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 ne sont presque pas hydratés en solution très diluée et que le degré d'hydratation varie en passant par un maximum pour une concentration approximative de $x=0,02$ ou 1,5 mol.-gr. pour 1.000 grammes d'eau ; ce degré maximum est 9,4 mol. d'eau pour 1 mol. HCl . Il considère comme indispensable l'hypothèse de l'hydratation des ions, en s'appuyant sur le cas de nombreux électrolytes dont l'hydratation tend vers une limite maxima lorsque la dilution augmente indéfiniment, tels que KOH , NaOH , NaBr , LiI , etc.

Le calcul du degré d'hydratation se fait comme il suit. L'abaissement moléculaire théorique du point de congélation est divisé par l'abaissement observé (tous les deux sont rapportés à 1.000 grammes d'eau) ; leur rapport multiplié par 1.000 et soustrait ensuite de ce même nombre, représente le poids d'eau combinée au solvant ; ce poids divisé par 18, donne les molécules de ce corps associées à l'électrolyte. Le degré d'hydratation est obtenu en divisant les molécules associées par la concentration normale du corps dissous. On voit que dans ce calcul les molécules

(1) Hydrates in aqueous solutions (Washington 1907), p. 28 et 141.

d'eau associées sont toutes attribuées au sel supposé non ionisé.

M. N. Bjerrum ⁽¹⁾ est allé plus loin et ayant admis comme fait établi l'hydratation des ions, il a calculé le degré d'hydratation moyenne des ions de l'acide chlorhydrique dans des solutions moyennement concentrées ; la concentration maxima considérée était de 14 % ($x = 0.075$) : ce calcul a été fait à partir d'une formule théorique reliant le degré d'hydratation aux *coefficients d'activité* des ions de l'acide, ceux-ci étant donnés par les résultats des mesures de forces électromotrices ; on obtient ainsi pour l'ion H^+ , 8 molécules d'eau et pour l'ion chlore 2, par addition de ces deux nombres 11 molécules d'eau pour une molécule d'acide. Ce résultat est comparé aux données directes de la cryoscopie et de la mesure des forces électromotrices (Ellis) ⁽²⁾ ; des abaissements cryoscopiques, il résulte que l'hydratation moyenne de l'acide dans l'intervalle de concentrations indiqué, est de 7,9, et des forces électromotrices qu'il est un peu plus fort, soit 8,7.

On peut ainsi se rendre compte, d'une part, de l'insuffisance du calcul théorique, et, d'autre part, de la discordance des résultats obtenus par deux méthodes d'expérimentation différentes.

M. N. Bjerrum établit sa formule en admettant plusieurs hypothèses arbitraires et, à notre sens, peu justifiées : par exemple, il suppose dans tout son calcul que l'eau est totalement associée en molécules doubles, ce qui n'est pas prouvé ; les coefficients d'activité introduits, ont été

(1) Zeitsch. f. anorg. Chem. 109. 275 (1920).

(2) J. of Am. Chem. Soc. 38. 737 (1916).

eux-mêmes calculés au moyen d'une relation avec un « coefficient osmotique » analogue au coefficient i de Van d'Hoff. Ils résultent de la combinaison d'une formule thermodynamique les reliant avec ce dernier, avec une fonction empirique du coefficient osmotique et de la concentration, tirée des mesures cryoscopiques de Noyes et de Falk ⁽¹⁾. M. N. Bjerrum, en déduit une formule de l'activité en fonction de la concentration (exprimée en molécules par 1.000 grammes d'eau) applicable aux solutions diluées (contenant de 0,01 à $0,1 \frac{\text{mol.}}{1.000 \text{ gr. H}_2\text{O}}$), mais il l'étend ensuite arbitrairement aux concentrations plus élevées en vue du calcul de l'hydratation des ions. Quoi qu'il en soit, les calculs de M. N. Bjerrum ne nous font entrevoir qu'une solution partielle du problème de la constitution des électrolytes ; ce qu'il importe de connaître et que les méthodes d'expérimentation actuelles — cryoscopie, ébullioscopie, observation des forces électromotrices — semblent peu aptes à mettre en évidence, est non seulement l'hydratation moyenne des ions dans un intervalle de concentrations déterminé, mais surtout la loi de variation du degré d'hydratation des ions et de la molécule non dissociée en fonction de la concentration.

D'après ce qui précède, nous pouvons conclure que notre première prémisse est insuffisante.

La seconde l'est de même, car le seul moyen de connaître la fraction dissociée de l'acide en fonction de la concentration est la mesure de la conductivité moléculaire et l'accord des résultats avec la loi d'action de masse ; quant à l'association de l'eau, elle est assurément notable

(1) J. of Am. Chem. Soc. 32, 1011 (1910).

aux faibles concentrations en acide et doit diminuer quand la quantité de celui-ci augmente ; on ne connaît cependant aucun procédé de mesure directe du degré d'association, à moins de partir d'hypothèses s'appuyant sur les densités de vapeur saturante de l'eau.

Enfin, si un hydrate d'acide chlorhydrique existe à l'état de dissociation, il faudrait pouvoir calculer sa constante d'équilibre ; si la conductivité moléculaire était une mesure rigoureuse de la dissociation électrolytique, on pourrait, en la combinant avec l'observation des tensions partielles, calculer la dissociation de l'hydrate après avoir, toutefois, attribué à celui-ci un degré d'hydratation arbitraire. On retrouve ainsi les difficultés mentionnées précédemment.

En définitive, les tensions partielles donnent simplement les proportions entre les fractions libres de l'acide et de l'eau, et les fractions liées ou masquées, mais la constitution même de celles-ci ne peut être atteinte par cette voie.

CHAPITRE II

SUR L'EXISTENCE D'UN CHLORHYDRATE DE CHLORURE CUIVREUX EN DISSOLUTION

L'abaissement de tension totale des solutions d'acide chlorhydrique que produit la dissolution du chlorure cuivreux ne peut être expliqué que par la formation d'un composé d'association entre ces deux corps ; ce composé doit être partiellement dissocié puisque pour une concentration constante en chlorure l'abaissement augmente avec la concentration en acide ; ce n'est point là un effet explicable par la loi de Raoult, car dans ces concentrations, toute addition d'acide doit produire une élévation de tension de vapeur au lieu d'un abaissement.

Le fait que les courbes $P=f(\eta)$ (voir p. 39) sont des lignes droites, peut s'interpréter de deux façons différentes.

a) Les pressions partielles de l'eau et de l'acide sont entre elles dans un *rapport constant*, indépendant de la concentration du sel et alors la pente de la droite de tension totale est la même que celle des droites des ten-

sions partielles, autrement dit les trois droites sont parallèles ; le chlorure cuivreux s'associe simultanément avec l'eau et l'acide pour former un chlorhydrate hydraté analogue à celui obtenu par Neumann ⁽¹⁾.

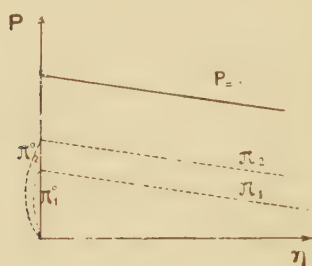


Fig. 16

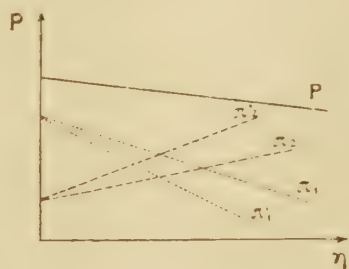


Fig. 16a

b) Les deux tensions partielles sont entre elles dans un rapport variable avec la concentration du sel, mais elles restent fonctions linéaires, sinon la tension totale elle-même ne serait plus fonction linéaire de la concentration.

Dans le premier cas, la détermination directe des tensions partielles eût été inutile puisque la connaissance de celles de la solution acide utilisée eût suffi pour tracer les deux lignes π_1 et π_2 qui leur correspondent (fig. 16) : on aurait les ordonnées à l'origine π_1^0 et π_2^0 et la pente qui est celle de $P=f(\eta)$.

Dans le deuxième cas, au contraire, la détermination directe des tensions partielles est nécessaire, car une infinité de couples de droites de tensions partielles peuvent, par leur sommation, donner la même droite de tension totale (fig. 16a).

Nous avons essayé de déterminer expérimentalement

(1) Wien. Mon. 15, 489 (1894).

les tensions partielles des solutions de chlorure cuivreux par la méthode exposée dans le chapitre II. Malheureusement les grosses difficultés techniques, dues à la grande oxydabilité de ce sel en dissolution acide, ne nous ont pas permis l'obtention de résultats dignes de confiance, sauf la constatation qualitative de l'abaissement de la tension partielle de l'acide et de l'élévation simultanée de celle de l'eau, pour des concentrations croissantes de chlorure cuivreux, ce qui confirme la seconde interprétation géométrique. Naturellement, celle-ci ne permet pas d'affirmer que le chlorhydrate n'est pas hydraté, car les molécules acides fixées peuvent être plus nombreuses que les molécules d'eau; le résultat sera de toute façon une dilution de l'acide libre, accusée par l'augmentation de la tension partielle de l'eau.

CHAPITRE III

SUR LE PARTAGE DE L'EAU ENTRE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE ET LE CHLORURE DE LITHIUM

Les courbes des figures 9 et 10 montrent l'effet de la diminution de la teneur en eau « libre » dans une solution d'acide chlorhydrique : le chlorure de lithium qui est un sel très hygroscopique, s'associe avec l'eau, produisant ainsi un déplacement de l'équilibre primitif entre les molécules d'eau pure et celles de l'hydrate ou des hydrates de l'acide chlorhydrique ; une partie de ces hydrates est dissociée et l'acide, ainsi mis en liberté, manifeste sa présence par l'augmentation de la tension totale de la solution. Cette façon de voir explique pourquoi le chlorure de lithium produit tout de suite une augmentation de tension lorsqu'il est dissous dans des acides concentrés ; ces solutions se concentrent en acide et cette concentration équivaut à une élévation de la tension partielle de l'acide. Au contraire, dans les solutions diluées, la dissolution de chlorure de lithium pro-

voque d'abord un abaissement, car, dans ces solutions, la tension totale s'abaisse lorsque l'acide se concentre.

Sur la figure 10, nous voyons que les courbes 3 et 4 présentent un minimum, lequel, sur la courbe 3, correspond à une concentration en sel plus faible que sur la courbe 4. Cela veut dire que le chlorure de lithium, ajouté en quantités croissantes dans une solution acide déterminée, la fait passer par tous les états de concentration *effective* en acide, comme on la ferait passer en y ajoutant de l'acide ou en en retirant de l'eau; et que la variation relative de tension totale, provoquée par une quantité déterminée de sel, est d'autant plus faible que la solution acide initiale est plus diluée. En d'autres termes, la réaction d'hydratation du chlorure de lithium au sein de l'eau est reversible et la solution de ce sel, dans l'acide chlorhydrique, contient de l'acide libre en partie dissocié, des hydrates de l'acide, du chlorure de lithium anhydre en partie dissocié et de l'hydrate de chlorure de lithium. Les calculs des quantités respectives de ces corps en présence, nécessite la connaissance de la constitution de la solution d'acide pure et nous avons montré plus haut les difficultés que présente un pareil problème.

RÉSUMÉ

Dans le présent travail, nous avons mesuré les tensions de vapeur totales des solutions d'acide chlorhydrique en fonction de la concentration, à la température constante de 50°.

Puis, la variation de cette tension lorsque dans une solution à teneur constante en acide on dissout du *chlorure cuivreux* en quantités croissantes. Nous avons constaté que, dans l'intervalle étudié des concentrations en acide, le sel produit toujours une diminution de la tension totale, cette diminution croît avec la quantité de sel dissous et avec la concentration de l'acide.

Nous avons mesuré ensuite la variation de tension totale d'une solution acide en fonction de la concentration en *chlorure de lithium*. Ce sel agit sur la tension de deux manières différentes, suivant la concentration de l'acide : lorsque celle-ci est *supérieure* à celle qui correspond au

minimum de tension de la solution aqueuse pure, le chlorure de lithium produit toujours une *élévation* de tension, quelle que soit sa concentration propre, cette *élévation* est d'autant plus considérable que la concentration du sel est plus grande; lorsque la concentration de l'acide est *inférieure* à celle du *minimum de tension*, le chlorure de lithium produit d'abord un *abaissement* de tension, puis, à mesure que sa concentration croît, cet *abaissement* passe par un *maximum* et *décroît* ensuite jusqu'à 0, la tension s'élève ensuite indéfiniment lorsque la concentration du sel croît. De la discussion sur la forme des courbes obtenues pour quatre concentrations d'acide différentes, nous avons conclu qu'il y a un équilibre de partage de l'eau entre l'acide chlorhydrique et le chlorure conditionné par les concentrations respectives de ces deux corps.

Dans un deuxième chapitre de la partie expérimentale, nous avons étudié la technique de la mesure des tensions partielles des solutions d'acide chlorhydrique par la méthode d'ébullition isotherme. Nous avons mis au point un appareil permettant la détermination simultanée de la tension totale et des tensions partielles des solutions d'acide chlorhydrique; nous avons également perfectionné le procédé d'analyse des vapeurs très concentrées en acide de façon à réduire les erreurs dues au dosage par différence de très petites quantités d'eau.

Au point de vue interprétation, les variations des tensions totales fournissent une vérification de plus de la combinaison du chlorure cuivreux avec l'acide chlorhydrique au sein de leur solution aqueuse. De même, l'existence d'hydrates de chlorure de lithium en solution chlorhydrique et, à plus forte raison, en solution aqueuse

pure, est clairement démontrée par le fait que ce sel agit toujours dans le sens de l'augmentation de la concentration de l'acide : la tension varie comme si de l'eau était enlevée de la solution.

Quant à l'interprétation des courbes des tensions partielles des solutions d'acide chlorhydrique, nous avons montré qu'elles ne suffisent pas pour nous renseigner sur la constitution de ces solutions et qu'il faudrait des expériences d'autre nature permettant d'identifier les facteurs inconnus du phénomène.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
Introduction	5

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

Tensions totales :

1. Méthodes d'observation	11
I. Méthode statique	12
II. Méthode dynamique.....	25
2. Résultats. Tensions des solutions d'acide chlorhydrique..	31
3. Tensions des solutions d'acide chlorhydrique et de chlorure cuivreux.....	34
4. Tensions des solutions d'acide chlorhydrique et de chlorure de lithium.....	39

CHAPITRE II

Tensions partielles :

1. Méthode d'observation.....	47
I. Aperçu des méthodes existantes	47
II. Détermination de la composition de la vapeur...	55
III. Description de l'appareil	59
IV. Marche d'une expérience.....	61
2. Résultats. Tensions partielles de l'acide chlorhydrique à 50°.	64

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

Sur la constitution des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique	71
--	----

CHAPITRE II

Sur l'existence d'un chlorhydrate de chlorure cuivreux en solution non saturée.....	79
---	----

CHAPITRE III

Sur le partage de l'eau entre l'acide chlorhydrique et le chlorure de lithium.....	83
--	----

RÉSUMÉ.....	85
-------------	----

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**LA PRODUCTION DES TRÈS BASSES TEMPÉRATURES
ET L'ÉTAT SUPRA-CONDUCTEUR**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 23 Juillet 1924.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
M. MOLLIARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
P. APPELL.

